





YALE UNIVERSITY  
LIBRARY

---

STERLING  
CHEMISTRY LABORATORY

WITHDRAW













# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

144. BAND

MIT 217 FIGUREN IM TEXT UND EINEM DOPPEL-PORTRÄT



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
1956



# PHYSIK

Alle Rechte vorbehalten

Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages  
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus  
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen  
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Printed in Germany

1  
Z 37  
v. 144



## Inhalt des 144. Bandes

### Erstes bis Drittes Heft

(Abgeschlossen am 17. Januar 1956)

	Seite
HEISENBERG, W., Erweiterungen des HILBERT-Raums in der Quantentheorie der Wellenfelder. (Eingegangen am 3. Oktober 1955) . . . . .	1
KOPFERMANN, H., A. STEUDEL und J. O. TRIER, Über Feinstruktur und Hyperfeinstruktur im Rb II-Spektrum und das Kernquadrupolmoment von Rb <sup>87</sup> . Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 16. September 1955) . . . . .	9
BOFF, F., Eine Art Phasenraum-Darstellung der Quantenmechanik. (Eingegangen am 26. Juli 1955) . . . . .	13
GENZEL, L., und M. KLIER, Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge. III. Dispersionsmessungen am LiF. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. September 1955) . . . . .	25
PRINGSHEIM, P., Über das unterschiedliche Verhalten von F-Zentren in Kristallen von natürlichem Steinsalz und von synthetischem NaCl. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. September 1955) . . . . .	31
HEBER, G., Zur Theorie der Elementarteilchen. III. Quantenfeldtheorie für ausgedehnte Nukleonen. (Eingegangen am 14. September 1955) . . . . .	39
MÜSER, H. A., Thermospannungsmessungen an belichtetem Bleisulfid. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. September 1955) . . . . .	56
LOHMANN, W., Die Masse der Galaxis. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. September 1955) . . . . .	66
SCHULZ-DU BOIS, E., Zur dielektrischen Dispersion polarer Flüssigkeiten. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 15. September 1955) . . . . .	76
PFIRSCH, D., Verallgemeinerung eines Theorems von BLOCH. (Eingegangen am 3. Oktober 1955) . . . . .	80
NEUROTH, N., Über die Bestimmung der optischen Konstanten $n$ , $\kappa$ aus Reflexionsmessungen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. September 1955) . . . . .	85
HAKEN, H., und W. SCHOTTKY, Allgemeine optische Auswahlregeln in periodischen Kristallgittern. (Eingegangen am 13. September 1955) . . . . .	91
DIETRICH, P., Eine Methode zur Messung der Einfangszeit von Neutronen einer Po—Be-Quelle in wasserstoffhaltigen Substanzen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Oktober 1955) . . . . .	108
ANKEL, TH., Untersuchungen über die Ausbreitung von Signalen in dispergierenden Medien am akustischen Modell. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Oktober 1955) . . . . .	120
DUHME, R., Über die Anwendung der Wechsellichtmethode in der Kernphysik. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Oktober 1955) . . . . .	132
MÜNSTER, A., und K. SAGEL, Über einige elektrische Eigenschaften von Titanitrid und Titancarbid. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. Oktober 1955) . . . . .	139

	Seite
HÖNL, H., und A.-W. MAUE, Über das Gravitationsfeld rotierender Massen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Oktober 1955) . . . . .	152
KRETZSCHMAR, M., Vereinfachte Berechnung von STRIPPING-Prozessen. (Eingegangen am 24. Oktober 1955) . . . . .	168
WEIZEL, W., und G. MEISTER, Bestimmung spektraler Strukturen durch Messung des Interferenzkontrastes. Mit 15 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Oktober 1955) . . . . .	177
MÜNSTER, A., Zur Theorie der EINSTEIN-Kondensation. (Eingegangen am 28. Oktober 1955) . . . . .	197
STECH, B., Zur Streuung von Teilchen mit dem Spin $\frac{1}{2}$ . I. Teil: Relativistische Behandlung der Streuung. (Eingegangen am 24. Oktober 1955) . . . . .	214
BAKKE, F., und B. STECH, Zur Streuung von Teilchen mit dem Spin $\frac{1}{2}$ . II. Teil: Die Streumatrix als Funktion der Streuphasen. (Eingegangen am 24. Ok- tober 1955) . . . . .	219
DÄNZER, H., Modellbetrachtungen zur Kernresonanz. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Oktober 1955) . . . . .	226
DÄNZER, H., und W. KOLLMANN, Über die Strömungsverhältnisse an der Lippenöffnung von Orgelpfeifen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Oktober 1955) . . . . .	237
BUSZ-PEUCKERT, G., und W. FINKELNBURG, Zum Anodenmechanismus des thermischen Argonbogens. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1955) . . . . .	244
MOELLERING, W., und J. HANS D. JENSEN, Über die Winkelkorrelationen bei Röntgen- und optischen Kaskaden. (Eingegangen am 24. Oktober 1955) . . . . .	252
HAASE, G., und G. SCHNEIDER, Untersuchungen an Thermoelementen aus dem System Iridium—Rhenium. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Oktober 1955) . . . . .	256
MÖNCH, G. C., Über die Änderung der Voltaspannung mit der Temperatur. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Oktober 1955) . . . . .	263
BÖTTGER, O., Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Aus- trittsarbeit von Elektronen an Metallen und Halbleitern. Mit 21 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Oktober 1955) . . . . .	269
HENNIG, M., Über die Dicke und die Dispersion der Brechzahl dünner Alu- miniumoxydschichten. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Ok- tober 1955) . . . . .	296

#### Viertes Heft

(Abgeschlossen am 7. Februar 1956)

GENZEL, L., Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge. IV. Vakuumspektrometer. H <sub>2</sub> S- und NH <sub>3</sub> -Rotationsspektren. Mit 8 Fi- guren im Text. (Eingegangen am 18. November 1955) . . . . .	311
ROOS, O. v., Ein neues Verfahren zur Beseitigung der Selbstenergiediver- genzen in der Quantenelektrodynamik. (Eingegangen am 16. Juni 1955) . . . . .	323
CLAUSNITZER, G., R. FLEISCHMANN und H. SCHOPPER, Erzeugung eines Wasserstoffatomstrahles mit gleichgerichteten Kernspins. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Oktober 1955) . . . . .	336



	Seite
ENGLER, H. D., Messung des $f$ -Wertes der Pb I-Resonanzlinie $\lambda = 2833 \text{ \AA}$ . Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. November 1955) . . . . .	343
LADAGE, A., Elektroneninterferenzen an elektrolytisch polierten Oberflächen nach Kathodenzerstäubung. Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. November 1955) . . . . .	354
SCHERRER, W., Zur linearen Feldtheorie. IV. (Statische Felder.) (Eingegangen am 7. Dezember 1955) . . . . .	373
SOMMERMEYER, K., und H. DRESEL, Die spezifische primäre Ionisation in Gasen durch Elektronen mittlerer Energie. II. (Eingegangen am 23. Dezember 1955) . . . . .	388
FROMMHOLD, L., Zur Statistik der Elektronenlawinen im ebenen Feld. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. November 1955) . . . . .	396
JUST, K., Erweiterte Gravitationstheorie und Periheldrehung. Berichtigung und Ergänzungen zu Z. Physik <b>140</b> , 524 (1955). (Eingegangen am 20. Dezember 1955) . . . . .	411
BRANDMÜLLER, J., und E. SCHMID, Zum RAMAN-Spektrum von Naphthalin. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. November 1955) . . . . .	428

### Fünftes (Schluß-)Heft

(Abgeschlossen am 15. März 1956)

HITTMAIR, O., Schalenmodellkoppelung und Polarisation von STRIPPING-Protonen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 2. November 1955) . . . . .	449
HEINZE, D., Die Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens von Cu, Ag, Au, Al und Ni. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Dezember 1955) . . . . .	455
SCHOPPER, H., Kernresonanzstreuung von $\gamma$ -Strahlen an V <sup>51</sup> . Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Dezember 1955) . . . . .	476
BRENIG, W., Kollektive und individuelle Freiheitsgrade beim Helium II. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Dezember 1955) . . . . .	488
KREBS, K., H. NELKOWSKI und R. WINKLER, Der Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und optischen Größen bei Silberaufdampfschichten. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Dezember 1955) . . . . .	509
JUVELAND, A. C., and W. JENTSCHKE, The Polarization of 5.3 Mev Protons Elastically Scattered from Helium. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 3. Januar 1956) . . . . .	521
AMREHN, H., Energieverteilung im Spektrum der Röntgen-Bremsstrahlung dünner Antikathoden in Abhängigkeit von der Ordnungszahl. II. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. Dezember 1955) . . . . .	529
MENZEL-KOPP, CHR., und E. MENZEL, Zum Temperatureinfluß auf die Elektronenbeugung in Reflexion und Durchstrahlung. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Januar 1956) . . . . .	538
ARTMANN, K., Spinvalenz und reales Molekül. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Januar 1956) . . . . .	549
KHOSLA, B. D., H. C. GAUR and N. A. RAMAIAH, Surface Dependence of JOSHI effect in Water Vapour under Low Frequency Electric Discharge. With 7 figures in the text. (Eingegangen am 31. Oktober 1955) . . . . .	572

	Seite
MAECKER, H., und TH. PETERS, Einheitliche Dynamik und Thermodynamik des thermischen Plasmas. (Eingegangen am 4. Januar 1956) . . . . .	586
PETERS, TH., Über den Zusammenhang des STEENBECKSchen Minimumprinzips mit dem thermodynamischen Prinzip der minimalen Entropieerzeugung. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Januar 1956) . . . . .	612
SWARUP, P., Absorption and Dispersion of Microwaves in Methyl Bromide. (Eingegangen am 23. Dezember 1955) . . . . .	632
SEGER, A., Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen. I. Gitterfehlstellen in Nickel, Kobalt und ihren Legierungen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 20. Januar 1956) . . . . .	637
JUST, K., Die Drehwaage von Eötvös bei veränderlicher Gravitationszahl. (Eingegangen am 9. Februar 1956) . . . . .	648
Autorenverzeichnis . . . . .	656







F. Hund. M. Cerny

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik in Göttingen

## Erweiterungen des HILBERT-Raums in der Quantentheorie der Wellenfelder\*

Von

W. HEISENBERG

(Eingegangen am 3. Oktober 1955)

PAULI und KÄLLÉN [4] haben vor kurzem am LEESchen [7] Modell der Quantenfeldtheorie nachgewiesen, daß die Renormierung einer Theorie unter Umständen die HAMILTON-Funktion nichthermitisch macht und zum Auftreten von sog. „Geisterzuständen“ führt. Diese Geisterzustände erweitern den HILBERT-Raum in einer solchen Weise, daß die Metrik indefinit wird und die  $S$ -Matrix nicht mehr unitär ist. Die Geisterzustände beseitigen außerdem die gröbste Singularität in der Vertauschungsfunktion bei  $t=t'$ , was offenbar für die Konvergenz der Theorie wesentlich ist und eben durch die indefinite Metrik erst möglich wird. Eine physikalische Interpretation einer derartigen Theorie mit Geisterzuständen kann aber einstweilen nicht gegeben werden, da die Nichtunitarität der  $S$ -Matrix zur Annahme negativer Wahrscheinlichkeiten zwingen würde.

Es soll hier nicht erörtert werden, ob die Verhältnisse in der Quantenelektrodynamik oder in der  $\pi$ -Mesonentheorie ähnlich sind wie beim LEESchen Modell, was durch neuere Untersuchungen von LANDAU [6] und THIRING [9] sehr wahrscheinlich gemacht wird. Vielmehr soll im folgenden auf die enge Verwandtschaft der Geisterzustände mit den Zuständen des HILBERT-Raumes II hingewiesen werden, der vor einiger Zeit im Rahmen eines Modells für die Theorie der Elementarteilchen vom Verfasser [1, 2, 3] als Erweiterung des HILBERT-Raums vorgeschlagen worden war. Auch in diesem Modell hat der Gesamt-HILBERT-Raum eine indefinite Metrik, nur in dem als HILBERT-Raum I bezeichneten Teilraum ist sie positiv definit. Es soll sich also in den folgenden Rechnungen um den Vergleich zwischen diesen beiden Erweiterungen des HILBERT-Raums und um die physikalische Interpretation bei dem Modell zur Theorie der Elementarteilchen handeln.

Da der HILBERT-Raum II in der genannten Theorie zunächst durch seine Beiträge zur SCHWINGERSchen Vertauschungsfunktion  $S$  bzw.  $S_1$  oder  $S_F$  definiert ist, wird man näheren Aufschluß über die Natur der Zustände im HILBERT-Raum II aus einer genaueren Untersuchung der

---

\* F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.

S-Funktionen gewinnen können. Wir beginnen mit der Näherungsdarstellung der S-Funktion im Impulsraum, die wir aus l. c. [3], Gl. (48) entnehmen:

$$\frac{1}{2} S(p) = \left. \begin{aligned} & \frac{p_\mu \gamma_\mu \cdot \kappa^4}{(p_0^2)^2 (p_0^2 + \kappa^2)} - \frac{i \kappa^3}{p_0^2 p_0^2 + \kappa^2} \\ & = \frac{p_\mu \gamma_\mu + i \kappa}{p_0^2 + \kappa^2} - \frac{p_\mu \gamma_\mu + i \kappa}{p_0^2} + \frac{p_\mu \gamma_\mu \kappa^2}{(p_0^2)^2} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Das erste Glied der letzten Darstellung hat die normale Form, die anschaulich die Existenz von Fermionen der Masse  $\kappa$  bedeutet. Bei genauerer Rechnung wäre es durch eine Summe vieler derartiger Glieder mit verschiedenen Massen  $\kappa_i$  und verschiedenen positiven konstanten Faktoren zu ersetzen. Die beiden anderen Glieder stellen die Beiträge des HILBERT-Raumes II dar. Das Glied  $-\frac{p_\mu \gamma_\mu}{p_0^2}$  würde man zunächst wegen des negativen Vorzeichens und des Nenners  $p_0^2$  als Beitrag eines Geisterzustands von der Masse  $\kappa=0$  deuten; diese Deutung wird aber durch das Glied  $\frac{p_\mu \gamma_\mu}{(p_0^2)^2}$  wieder problematisch, das in der Nähe der singulären Stelle  $p_0^2=0$  den weitaus größten Beitrag liefert. Zum Vergleich sei darauf hingewiesen, daß ein Geisterzustand etwa in der Quantenelektrodynamik nach KÄLLÉN und PAULI zur Vertauschungsfunktion ein Glied  $-\frac{p_\mu \gamma_\mu + i \lambda}{p_0^2 + \lambda^2}$  beibringen müßte, in dem  $\lambda$  die Masse dieses Zustands bedeutet. Die Zustände des HILBERT-Raums II im genannten Modell für die Theorie der Elementarteilchen sind also jedenfalls noch etwas anderer Natur.

Stellt man die Beiträge des HILBERT-Raums II in der Form

$$\frac{\kappa^2 p_\mu \gamma_\mu}{(p_0^2)^2} - \frac{p_\mu \gamma_\mu + i \kappa}{p_0^2} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{p_\mu \gamma_\mu \kappa^2}{\varepsilon} \left( \frac{1}{p_0^2} - \frac{1}{p_0^2 + \varepsilon} \right) \left( 1 - \frac{i p_\mu \gamma_\mu}{\kappa} - \frac{p_0^2}{\kappa^2} \right) \quad (2)$$

dar und untersucht das Verhalten an der singulären Stelle  $p_0^2=0$ , so erkennt man, daß es sich in erster Näherung um Beiträge zweier zusammengehöriger Zustände, nämlich eines „Geisterzustandes“ mit der Masse  $1/\varepsilon$  und eines gewöhnlichen Zustandes der Masse 0 handelt, die voneinander subtrahiert werden, wobei der konstante Faktor mit  $\varepsilon \rightarrow 0$  wie  $1/\varepsilon$  zunimmt, so daß im Grenzfall  $\varepsilon=0$  etwas Endliches herauskommt. Die an der Stelle  $p_0^2=0$  regulären Glieder sind bei dieser Betrachtung weggelassen. Es ist also gewissermaßen ein Dipol aus einem Geisterzustand und einem gewöhnlichen Zustand für die Beiträge des HILBERT-Raums II verantwortlich.

Wir fragen nun nach der Darstellung eines solchen Dipolzustandes. Hier sei vorweg bemerkt, daß man grundsätzlich Zustände in der Quantentheorie der Wellenfelder durch zwei verschiedene Funktionsgruppen



darstellen kann, die wir als kontravariante und kovariante Darstellung unterscheiden wollen [8]. Setzt man ( $\Omega$  bedeutet das Vakuum):

$$\Phi = \left\{ \int d x \sigma(x) \psi(x) + \iint d x_1 d x_2 \sigma(x_1 x_2) \psi(x_1) \psi(x_2) + \right. \\ \left. + \iiint d x_1 d x_2 d x_3 \sigma(x_1 x_2 | x_3) \psi(x_1) \psi(x_2) \psi^+(x_3) + \dots \right\} |\Omega\rangle, \quad (3)$$

so heiße  $\sigma(x)$ ,  $\sigma(x_1 x_2)$ ,  $\sigma(x_1 x_2 | x_3)$  usw. die kontravariante Darstellung. Definiert man

$$\tau(x) = \langle \Omega | \psi(x) | \Phi \rangle; \quad \tau(x_1 x_2) = \langle \Omega | \psi(x_1) \psi(x_2) | \Phi \rangle \text{ usw.}, \quad (4)$$

so nennen wir  $\tau(x)$ ,  $\tau(x_1 x_2)$  usw. die kovariante Darstellung. Die letztere ist in l. c. [1] bis [3] ausschließlich verwandt worden.

Bildet man in einer gewöhnlichen linearen Wellentheorie für Teilchen der Masse  $\kappa$  einen Zustand

$$\Phi = \psi^+(p) |\Omega\rangle, \quad (5)$$

so pflegt man zu schließen, daß der Zustand  $\Phi$  zum Energieimpulsvektor  $p_0$  gehöre. Da nun die Wellengleichung

$$(p_0^2 + \kappa^2) \psi(p) = 0 \quad (6)$$

vorausgesetzt wird, verschwindet der Zustand  $\Phi$  überall dort identisch, wo nicht  $p_0^2 + \kappa^2 = 0$  gilt. An den Stellen  $p_0^2 + \kappa^2 = 0$  ergibt sich eine  $\delta$ -funktionsartige Singularität, die in folgender Weise beschrieben werden kann:

Man transformiere etwa, unter Auszeichnung eines Koordinatensystems, von  $p_0$  nach  $t$ , bilde also den Zustand

$$\Phi' = \psi^+(p, t) |\Omega\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int d p_0 e^{i p_0 t} \psi^+(p) |\Omega\rangle, \quad (7)$$

so ergibt sich wegen (6)

$$\Phi' = \psi^+(p, t) |\Omega\rangle = e^{i \sqrt{p^2 + \kappa^2} \cdot t} \cdot \psi^+(p) |\Omega\rangle, \quad (8)$$

also die aus der Quantenmechanik geläufige exponentielle Abhängigkeit von  $t$ . Bildet man die kovariante Komponente

$$\tau(x') = \langle \Omega | \psi(x') | \Phi' \rangle, \quad (9)$$

so folgt

$$\left. \begin{aligned} \tau(x') &= \langle \Omega | \int e^{i p'_0 x'_0} \frac{d p'}{(2\pi)^2} \psi(p') \frac{d p_0}{\sqrt{2\pi}} e^{i p_0 t} \psi^+(p) |\Omega\rangle \\ &= \text{const} \cdot \int d p_0 e^{i(p_0 x'_0 + p_0 t)} \frac{1}{2} [i S(p) + S_1(p)] \\ &= \text{const} \cdot \oint d p_0 e^{i(p_0 x'_0 + p_0 t)} \frac{p_\mu \gamma_\mu + i \kappa}{p_0^2 + \kappa^2} = \text{const} \cdot e^{i[p x' - p_0(t' - t)]}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

(Die Integration in der  $p_0$ -Ebene erfolgt bei  $i S + S_1$  nur um den Pol  $p_0 = + \sqrt{p^2 + \kappa^2}$ ).

Definiert man, wie es in der zeitunabhängigen Darstellung üblich ist

$$\Phi = \psi^+(p) |\Omega\rangle, \quad (11)$$

so gilt daher für die kovariante Komponente

$$\tau(x') = \langle \Omega | \psi(x') | \Phi \rangle = e^{i p_e x'_e} \cdot \text{const}, \quad (12)$$

also wieder die übliche exponentielle Abhängigkeit.

Führt man die entsprechenden Rechnungen an der nichtlinearen Theorie mit dem HILBERT-Raum II durch, so kann der Zustand

$$\Phi = \psi^+(p) |\Omega\rangle \quad (13)$$

im HILBERT-Raum I und im HILBERT-Raum II liegen. Wieder wird man in der Näherung von Gl. (1) erwarten, daß  $\Phi$  überall identisch verschwindet, außer an den Stellen  $p_e^2 + \kappa^2 = 0$  und  $p_e^2 = 0$ . Für  $p_e^2 + \kappa^2 = 0$  werden die Verhältnisse nicht anders sein, als in Gl. (5) bis (12) geschildert. An der Stelle  $p_e^2 = 0$  aber gehört  $\Phi$  nach Gl. (1) sicher zum HILBERT-Raum II und hier ergibt sich etwas Neues. Bildet man wieder

$$\Phi' = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int d p_0 e^{i p_0 t} \psi^+(p) |\Omega\rangle \quad \text{und} \quad \tau(x') = \langle \Omega | \psi(x') | \Phi' \rangle, \quad (14)$$

so folgt

$$\tau(x') = \text{const} \oint d p_0 e^{i(p_e x'_e + p_0 t)} \left( \frac{\kappa^2 p_\mu \gamma_\mu}{(p_e^2)^2} - \frac{p_\mu \gamma_\mu + i \kappa}{p_e^2} \right), \quad (15)$$

wobei die Integration nur um den Pol  $p_0 = +p$  auszuführen ist. Da es sich um einen Pol zweiter Ordnung handelt, führt dies zu:

$$\tau(x') = \text{const} \cdot (t - t' + \text{const}) e^{i(p x' - p(x' - t))}. \quad (16)$$

Hier ergibt sich also nicht die übliche exponentielle Abhängigkeit von  $x'$ .

Offenbar bedeutet Gl. (16), daß es zu jedem Wert von  $p$  (und gegebener Spinrichtung) zwei Zustände gibt, die mit gleichem Gewicht zu  $S(p)$  beitragen. Bei dem einen von ihnen ist die in der kontravarianten Darstellung durch  $\psi^+(p, t)$  ausgedrückte Abhängigkeit von  $t$  exponentiell ( $e^{i p t}$ ), während sie in der kovarianten Darstellung die Form hat:

$$(t' - \text{const}) e^{-i p t'}; \quad (17)$$

bei dem anderen entspricht die Zeitabhängigkeit bereits in der kontravarianten Darstellung der Formel

$$(t - \text{const}) e^{+i p t}, \quad (18)$$

die kovariante ist dagegen rein exponentiell.

Daß die beiden Zustände zusammen die Beiträge der Form (16) ergeben können, ist sofort einzusehen. Daß *nur* diese beiden Zustände für gegebenes  $p$  (und gegebene Spinrichtung) vorkommen und nicht noch mehr (z.B. nicht noch Zustände, die in beiden Darstellungen die rein

exponentielle Zeitabhängigkeit besitzen) folgt zunächst daraus, daß es sich in  $S(p)$  um einen Pol zweiter (und nicht höherer) Ordnung an der Stelle  $p_0^2=0$  handelt. Dann kann man den gleichen Schluß auch noch aus der kontravarianten Darstellung ziehen, wenn man etwa

$$\sigma(p) = \delta(p) \cdot f(p_0)$$

setzt und fragt, wieviel von der Funktion  $f(p_0)$  in die Zustandsdefinition eingeht. In einer linearen Theorie zur Masse  $\kappa$  spielt nur der Wert von  $f(p_0)$  an der Stelle  $p_0 = \sqrt{p^2 + \kappa^2}$  eine Rolle. Die Konstante  $f(\sqrt{p^2 + \kappa^2})$  mißt die Amplitude des Zustands, der Wert von  $f(p_0)$  an anderen Stellen kommt wegen  $(p_0^2 + \kappa^2)\psi(p) = 0$  nicht vor. In der nichtlinearen Theorie mit dem HILBERT-Raum II wird an der Stelle  $p_0 = p$  nicht nur die Konstante  $f(p)$  sondern auch  $f'(p_0)_{p_0=p}$  zur Charakterisierung des Zustandes gebraucht. Es gibt hier zwei unabhängige Konstanten und dementsprechend auch zwei linear unabhängige Zustände. Dagegen kommen die höheren Ableitungen von  $f(p_0)$  in der Zustandsdefinition nicht vor. Auf die Rolle der Spinvariablen wurde in diesen ganzen Überlegungen nicht geachtet, um die Darstellung nicht unnötig zu komplizieren. Der eigentliche Sachverhalt ist von der Spinvariablen ganz unabhängig.

Daß die oben gegebene Charakterisierung der beiden Zustandsarten im HILBERT-Raum II richtig ist, kann man auch im Anschluß an Gl. (2) durch einen Grenzübergang  $\varepsilon \rightarrow 0$  erkennen. Die Zustände des HILBERT-Raums II entstehen dort ja durch eine dipolartige Überlagerung zweier Teilzustände, von denen der eine die Eigenschaften des normalen HILBERT-Raums hat, also in die Metrik mit positivem Vorzeichen eingeht, während der andere ein „Geisterzustand“ ist und mit negativem Vorzeichen eingeht. Wenn man also etwa festsetzt, daß die Koeffizienten zu  $\psi^+(p)$  in der kontravarianten Darstellung für beide Teilzustände bis auf Beträge der Größenordnung  $\varepsilon$  gleich und (für die Dipolbildung) von entgegengesetztem Vorzeichen sind, so sind die kovarianten Koeffizienten zu  $\psi(p)$  ebenfalls bis auf Beträge der Ordnung  $\varepsilon$  gleich, aber sie haben das gleiche Vorzeichen. Also entsteht beim Grenzübergang  $\varepsilon \rightarrow 0$  auf der Seite der kontravarianten Darstellung die für die Differenzbildung charakteristische Zeitabhängigkeit (18), in der kovarianten Darstellung aber bleibt die rein exponentielle Zeitabhängigkeit bestehen. Bei den Zuständen der zweiten Art ist es gerade umgekehrt.

Damit sind die Zustände des HILBERT-Raums II hinreichend genau charakterisiert. Wir vergleichen diese Ergebnisse jetzt mit den Hypothesen, unter denen in den früheren Arbeiten I. c. [1] bis [3] der HILBERT-Raum II eingeführt worden war. Zunächst war angenommen worden, daß alle Zustände, deren Masse unterhalb einer sehr großen Grenzmasse  $M_g$  liegt, zum HILBERT-Raum I gehören sollen, alle anderen zum HILBERT-Raum II. Danach sah es so aus, als gehörten die Zustände

des HILBERT-Raums II zu noch größeren Massen. Die vorhergehenden Überlegungen zeigen aber, daß davon keine Rede ist. Vielmehr kann man ihre Masse überhaupt nicht mehr definieren; denn in der Quantenmechanik muß die darstellende Eigenfunktion zu einem Zustand mit dem Energie-Impulsvektor  $p_e$  wie  $e^{\pm i p_e x_e}$  von  $x_e$  abhängen, und zwar für die beiden Darstellungsarten; das ist aber hier nicht der Fall. Am ehesten würde man wegen des Pols in der  $S(p)$ -Funktion bei  $p_e^2 = 0$  noch von der Masse 0 sprechen wollen, aber wegen der linearen Glieder  $(t + \text{const})$  in (17) und (18) entspricht auch diese Deutung nicht der Quantentheorie. Energie und Impuls lassen sich für diese Zustände nicht mehr definieren. Die Zustände des HILBERT-Raums II passen also überhaupt nicht in die bisherige Quantentheorie. Sie teilen diese Eigenschaft mit den Geisterzuständen der Arbeit von PAULI und KÄLLÉN, die zwar hinsichtlich ihrer exponentiellen Abhängigkeit von  $x_e$  noch normal sind, aber in die Metrik mit dem falschen Vorzeichen eingehen.

Unter diesen Umständen kann die Theorie überhaupt nur dann zur Deutung der Experimente verwendet werden, wenn die Übergangselemente von den normalen Zuständen zu den anomalen in der  $S$ -Matrix von selbst verschwinden. Das ist in der renormierten Theorie des LEEschen Modells nicht der Fall; daher ist dort die  $S$ -Matrix nicht mehr unitär, wie KÄLLÉN und PAULI nachgewiesen haben, und daher lassen sich derartige Theorien wegen der negativen Wahrscheinlichkeiten nicht zur Deutung der Erfahrung verwenden.

In der nichtlinearen Theorie mit dem HILBERT-Raum II aber verschwinden tatsächlich die Übergangselemente von den normalen zu den anomalen Zuständen. Dies läßt sich in folgender Weise einsehen:

Wenn in einem Zustand mehrere Teilchen (Elementarteilchen oder zusammengesetzte Systeme) vorhanden sind, die so weit voneinander entfernt sind, daß sie nicht miteinander in Wechselwirkung stehen, so läßt sich die Eigenfunktion (in jeder der beiden Darstellungsarten) als Produkt der Eigenfunktionen der einzelnen Teilsysteme darstellen. Wenn alle Teilsysteme zu Zuständen des HILBERT-Raums I gehören, so hängt für jedes Teilsystem mit dem Energie-Impulsvektor  $p_e^k$  die Eigenfunktion wie  $e^{i p_e^k x_e^k}$  von den Teilchenkoordinaten  $x_e^k$  ab; die Gesamteigenfunktion hängt dann ebenfalls wie  $e^{i X_e \sum_k p_e^k}$  von den Teilchenkoordinaten  $x_e^k$  ab; die Gesamteigenfunktion hängt dann ebenfalls wie  $e^{i X_e \sum_k p_e^k} = e^{i X_e P_e}$  ( $P_e$  ist der Gesamtenergieimpulsvektor) von den Schwerpunktskoordinaten  $X_e = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_e^k$

ab (auch die Abhängigkeit von den Relativkoordinaten ist hier noch exponentiell). Nehmen wir also an, daß es sich um einen Streuprozeß handelt, bei dem vor dem Stoß nur einige Teilchen vorhanden sind, deren Zustandsvektoren zum HILBERT-Raum I gehören. Dann verhält



sich die Gesamteigenfunktion für große negative Zeiten jedenfalls wie  $e^{iX_e P_e}$ . Wegen der Invarianz der ursprünglichen Wellengleichung gegen Translationen bleibt diese Abhängigkeit im Lauf der Zeit bestehen, Energie und Impuls bleiben erhalten. Auch während des Stoßes und nach dem Stoß hängt also die Gesamteigenfunktion von den Schwerpunktskoordinaten wie  $e^{iX_e P_e}$  ab. Daraus folgt aber, daß unter den Teilsystemen, in die das Gesamtsystem nach dem Stoß zerfallen ist, keines sein kann, dessen Zustandsvektor zum HILBERT-Raum II gehört. Denn wenn ein oder mehrere solcher Teilsysteme vorhanden wären, so müßte die Gesamteigenfunktion nach (17) und (18) in einer der beiden Darstellungsarten Faktoren enthalten, die von der Schwerpunktszeit linear abhängen [daß hier die Zeit vor den Raumkoordinaten ausgezeichnet ist, liegt an der Wahl eines speziellen Koordinatensystems in Gl. (7)]; dies aber ist nicht der Fall.

Ein zweiter Beweis dafür, daß die Übergänge von den normalen zu den anomalen Zuständen bei Stoßprozessen „verboten“ sind, läßt sich auch wieder im Anschluß an Gl. (2) durch den Grenzübergang  $\varepsilon \rightarrow 0$  führen. Man betrachtet dann vor dem Grenzübergang Stoßprozesse, bei denen zu irgendwelchen einlaufenden Wellen auslaufende Wellen der beiden dipolartig zu verbindenden Zustände gehören. Die Amplituden der beiden auslaufenden Wellen sollen wieder bis auf Beträge der Ordnung  $\varepsilon$  gleich sein, sie haben in der einen der beiden Darstellungen das gleiche, in der anderen das ertgegengesetzte Vorzeichen. Im Grenzfall  $\varepsilon \rightarrow 0$  verschwindet also die auslaufende Welle in der letzteren Darstellung, in der ersteren bleibt sie bestehen. Da die Wahrscheinlichkeit aus dem Produkt der Amplituden der beiden Darstellungen zu bilden ist (in Analogie zu der bekannten Formel  $|x^2| = \sum x_k x^k$ ), verschwindet sie für  $\varepsilon = 0$ . Hieran ändert sich auch nichts, wenn man im Sinne der Dipolbildung vor dem Grenzübergang  $\varepsilon \rightarrow 0$  den ganzen Zustandsvektor mit dem Faktor  $1/\varepsilon$  multipliziert, da sich diese Multiplikation bei den ein- und auslaufenden Wellen in gleicher Weise auswirkt, also die S-Matrix gar nicht beeinflußt.

Dies sollte als Beweis dafür genügen, daß die Übergänge zu den Zuständen des HILBERT-Raums II in der S-Matrix nicht vorkommen, und nach dem in l. c. [3] näher ausgeführten Schlußverfahren folgt dann, wenn das ganze mathematische Verfahren der TAMM-DANCOFF-Methode konvergiert, die Unitarität der S-Matrix. Bei der physikalischen Interpretation der S-Matrix entstehen also keine Schwierigkeiten.

Die hier durchgeführten Rechnungen zeigen, daß das in l. c. [1] bis [3] behandelte Modell einer Theorie der Elementarteilchen zur Klasse der nichtlokalen Quantenfeldtheorien gehört, bei denen zwar eine unitäre S-Matrix definiert werden kann, aber eine lokale Beschreibung der Zustände unmöglich ist. Das nichtlokale Verhalten äußert sich allerdings



hier nicht, wie z.B. in den früheren Untersuchungen von KRISTENSEN und MØLLER [5], durch einen Formfaktor, sondern kommt in der indefiniten Metrik des HILBERT-Raums zum Ausdruck, die dann, wenn man die lokalen Feldoperatoren physikalisch interpretieren wollte, zu negativen Wahrscheinlichkeiten führen würde. Aber auch hier ist die indefinite Metrik — wie dort der Formfaktor — die Voraussetzung dafür, daß die üblichen Divergenzen verschwinden.

Vielleicht kann man allgemeiner die Ergebnisse von KÄLLÉN und PAULI über den Renormierungsprozeß als Hinweis darauf betrachten, daß die indefinite Metrik im HILBERT-Raum die natürlichste Weise ist, die Singularitäten auf dem Lichtkegel und damit die Divergenzen zu beseitigen, daß also eine Erweiterung des HILBERT-Raums im besprochenen Sinne zu einer besonders natürlichen Erweiterung der bisherigen Quantenfeldtheorie führt, wenn die Unitarität der  $S$ -Matrix dabei erhalten bleibt.

Es entsteht hier die Frage, ob es nicht möglich wäre, die ganze Theorie als eine nichtlokale Theorie ausschließlich im HILBERT-Raum I zu beschreiben, da ja schließlich in der  $S$ -Matrix nur dieser Teil des HILBERT-Raums gebraucht würde. Zum Vergleich sei an die analoge Situation in der Quantenmechanik des Mehrkörperproblems erinnert.

Wegen des PAULI-Prinzips würde es dort grundsätzlich genügen, nur den Teilraum des HILBERT-Raums zu benützen, der alle antimetrischen Zustände enthält, und die übrigen Teilräume, die zu den anderen, insbesondere von HUND studierten Symmetrieklassen gehören, wegzulassen. Eine solche Einschränkung wäre aber sicher unzweckmäßig. Denn mit dem einen antimetrischen Teilraum könnte man schon die Vertauschungsrelationen nicht mehr vernünftig definieren, und die mathematische Darstellung würde, wenn sie überhaupt möglich ist, sehr kompliziert werden. Man erkennt also, daß erst durch die Hinzufügung der Teilräume, deren Zustände physikalisch nie realisiert werden, eine einfache und korrespondenzmäßig verständliche mathematische Beschreibung erreicht wird. Ähnlich ist auch die Hinzunahme des HILBERT-Raums II zu verstehen.

### Literatur

- [1] HEISENBERG, W.: Nachr. Göttinger Akad. Wiss. **1953**, 111. — [2] HEISENBERG, W.: Z. Naturforsch. **9a**, 292 (1954). — [3] HEISENBERG, W.: Z. Naturforsch. **10a**, 425 (1955). — [4] KÄLLÉN, G., u. W. PAULI: Festschrift til NIELS BOHR, Kopenhagen 1955. — [5] KRISTENSEN, P., u. C. MØLLER: Dan. Mat. Fys. Medd. **27**, Nr. 7 (1952). — [6] LANDAU, L.: Festschr. zum 70. Geburtstag von N. BOHR (im Erscheinen). — [7] LEE, T. D.: Phys. Rev. **95**, 1329 (1954). — [8] NISHIJIMA, K.: Progr. of Theor. Phys. **10**, 549 (1953). — [9] THIRRING, W.: Nach freundlicher brieflicher Mitteilung (im Erscheinen).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

## Über Feinstruktur und Hyperfeinstruktur im Rb II-Spektrum und das Kernquadrupolmoment von Rb<sup>87\*</sup>

Von

HANS KOPFERMANN, ANDREAS STEUDEL und JOST OTTO TRIER

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 16. September 1955)

Das Rb II-Spektrum wird mit einem FABRY-PEROT-Interferometer auf Hyperfeinstruktur untersucht. Zur Deutung der beobachteten Hyperfeinstruktur-Aufspaltungen ist es notwendig, einige Korrekturen an dem von LAPORTE, MILLER und SAWYER angegebenen Feinstrukturtermschema vorzunehmen. Aus sieben Termen der Konfiguration  $4p^5 5p$  wird das Kernquadrupolmoment von Rb<sup>87</sup> zu

$$Q = (+0,14 \pm 0,06) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ bestimmt.}$$

Die Hyperfeinstruktur (Hfs.) des Rb II-Spektrums ist bisher nur an einigen Linien mit einfacher Struktur vermessen worden<sup>1</sup>. Die Meßgenauigkeit reichte allerdings nicht aus, um eine Bestimmung der Quadrupolmomente der beiden Rb-Isotope zu ermöglichen. Wir haben deshalb erneut das Rb II-Spektrum mit einem FABRY-PEROT-Interferometer auf Hfs. untersucht und die Messungen auch auf Linien mit komplizierterer Struktur ausgedehnt. Als Lichtquelle wurde eine Hochfrequenzentladung mit Außenelektroden benutzt.

Während der Durchführung dieser Untersuchungen gelang es KRÜGER und MEYER-BERKHOUT<sup>2,3</sup> mit der Doppelresonanzmethode aus der Hfs. des Rb I-Terms  $6^2P_{3/2}$  die Quadrupolmomente der Rb-Isotope sehr genau zu bestimmen. Da jedoch die Berechnung der Quadrupolmomente aus nur *einem* Term des Bogenspektrums erfolgte, stellen die vorliegenden optischen Messungen, die eine Auswertung des Quadrupolmoments von Rb<sup>87</sup> aus 7 Termen des Funkenspektrums gestatten, eine wesentliche Stütze des Ergebnisses von KRÜGER und MEYER-BERKHOUT dar, obwohl die Meßgenauigkeit der optischen Methode derjenigen der Hochfrequenzmethode unterlegen ist.

a) *Bemerkungen zur Feinstruktur (Fs.)*. Die Fs. des Rb II-Spektrums ist nur von LAPORTE, MILLER und SAWYER<sup>4</sup> untersucht worden.

\* Herrn Professor M. CZERNY und Herrn Professor F. HUND zum 60. Geburtstag.

<sup>1</sup> KOPFERMANN, H.: Z. Physik **83**, 417 (1933).

<sup>2</sup> KRÜGER, H., u. U. MEYER-BERKHOUT: Naturwiss. **42**, 94 (1955).

<sup>3</sup> MEYER-BERKHOUT, U.: Z. Physik **141**, 185 (1955).

<sup>4</sup> LAPORTE, O., G. R. MILLER u. R. A. SAWYER: Phys. Rev. **38**, 843 (1931).

Im folgenden als LMS zitiert.

Um Widersprüche zwischen der Fs. und Hfs. zu vermeiden, mußte<sup>1</sup> angenommen werden, daß zwei von LMS nicht angegebene zusätzliche Terme, nämlich  $7_1^*$  und  $9_1^*$  zwar energetisch, nicht aber in ihrer Hfs. mit den Termen  $7_1$  und  $9_1$  zusammenfielen. Die Annahme dieser aus mancherlei Gründen unwahrscheinlichen zusätzlichen Terme ist zu umgehen,

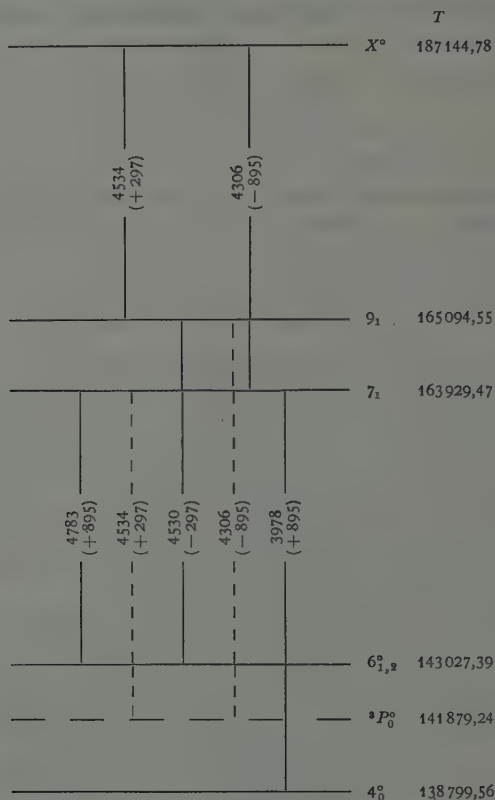


Fig. 1. Korrektur im Fs.-Termschema des Rb II. Termbezeichnungen und Termwerte  $T$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) nach LMS. Wellenlängen in Å. Gestrichelt: falsche Einordnung nach LMS. Alle gezeichneten ungeraden Termespalten nicht meßbar auf, so daß alle Hfs. das gleiche qualitative Bild zeigen und sich nur durch Weite und Vorzeichen der Aufspaltung unterscheiden. Die Gesamtaufspaltungen (in  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ ) sind eingeklammert bei den Wellenlängen angegeben

wenn man das Fs.-Termschema von LMS folgendermaßen korrigiert (Fig. 1): Der von LMS mit  $5s^3P_0^\circ$  bezeichnete Term  $141879,24 \text{ cm}^{-1}$  existiert nicht, dafür existiert in der oberen ungeraden Termgruppe ein Term  $187144,78 \text{ cm}^{-1}$ , der in Fig. 1 mit  $X^\circ$  bezeichnet ist. Durch Annahme dieses Termes sind die Linien  $\lambda 4534 \text{ Å}$  und  $\lambda 4306 \text{ Å}$  nach Wellenlänge und Hfs. widerspruchsfrei eingeordnet. Umgekehrt wie bei LMS

stellt  $\lambda 4534 \text{ \AA}$  einen Übergang nach  $9_1$ ,  $\lambda 4306 \text{ \AA}$  einen Übergang nach  $7_1$  dar. Eine solche Änderung ist ohne weiteres möglich, da der Term  $5s \text{ } ^3P_0^\circ$  nur über die beiden in Fig. 1 eingezeichneten Linien im Termschema verankert ist. Die Tatsache, daß der Term  $X^\circ$  nicht meßbar aufspaltet, spricht dafür, daß er den  $J$ -Wert 0 hat, möglicherweise ist  $X^\circ$  der Term  $6s \text{ } ^3P_0^\circ$ . Auf Grund dieser Änderung im Termschema kann jetzt der ebenfalls nicht meßbar aufspaltende Term  $6s \text{ } ^3P_{1,2}^\circ$  auch den  $J$ -Wert 0 besitzen und wäre dann als  $5s \text{ } ^3P_0^\circ$  zu bezeichnen.

Eine weitere Unstimmigkeit fanden wir bei den Linien  $\lambda 7664 \text{ \AA}$  ( $8_{1,2}^\circ - 5_2$ ) und  $\lambda 7699 \text{ \AA}$  ( $8_{1,2}^\circ - 4_1$ ). Diese Linien zeigen keine merkliche Aufspaltung und können daher nicht, wie LMS angeben, Übergänge zu den Termen  $5_2$  und  $4_1$  darstellen, deren  $A$ -Faktoren aus anderen Messungen (s. Tabelle 1) bekannt sind und eine größere Hfs.-Aufspaltung dieser Linien erfordern würden. Die Übereinstimmung der Wellenzahldifferenz dieser Linien mit dem Termabstand  $5_2 - 4_1$  ist also zufällig; der nur über diese beiden Übergänge festgelegte Term  $8_{1,2}^\circ$  ist aus dem Termschema zu streichen.

b) *Hyperfeinstruktur.* Zur Auswertung der Quadrupolmomente kommen von den bekannten Termen des Rb II-Spektrums nur die Terme der Konfiguration  $4p^5 5p$  in Betracht, da sie im wesentlichen ungestört sein dürften. In den ungeraden Termen sind dagegen stets die Konfigurationen  $p^5 s$  und  $p^5 d$  stark durchmischt. Wir haben für sieben Terme der Konfiguration  $4p^5 5p$  die  $A$ - und  $B$ -Faktoren durch Vermessen der Hfs. geeigneter Übergänge bestimmt (Tabelle 1).

Bei der Auswertung wurde meist Gebrauch von den sehr genau bekannten Verhältnissen der  $A$ - und  $B$ -Faktoren der beiden Isotope ge-

Tabelle 1.  $A$ - und  $B$ -Faktoren von  $Rb^{87}$  für Terme der Konfiguration  $4p^5 5p$  im Rb II.

Termbezeichnungen nach LMS.  $A$  und  $B$  in  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  \*. Aus  $B$  berechnete Quadrupolmomente  $Q$  in  $10^{-24} \text{ cm}^2$ . Als Fehler ist der dreifache mittlere quadratische Fehler angegeben.

Term	$1_1$	$2_2$	$3_3$	$4_1$	$5_2$	$7_1$	$9_1$
$A$	+ 51,2 ± 0,4	+ 64,9 ± 3,0	+ 41,7 ± 2,6	+ 68,3 ± 0,9	+ 43,6 ± 0,6	+ 223,7 ± 0,5	− 74,2 ± 0,8
$B$	− 0,8 ± 0,6	− 10,4 ± 2,5	− 7,5 ± 14,7	− 3,3 ± 1,3	− 3,4 ± 2,0	+ 0,6 ± 0,5	+ 1,3 ± 1,0
$Q$	+ 0,14 ± 0,1	+ 0,14 ± 0,04	+ 0,1 ± 0,2	+ 0,18 ± 0,08	+ 0,19 ± 0,11	+ 0,06 ± 0,06	+ 0,22 ± 0,17

\*  $A$  und  $B$  sind durch die bekannte Beziehung definiert:  $T = T_0 + A \cdot K/2 + B \cdot [3K(K+1) - 4IJ(I+1)(J+1)]/8IJ(2I-1)(2J-1)$  mit  $K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$ .

macht<sup>5,6,7</sup>. An einigen Linien mit komplizierter Struktur wurden nur die isoliert liegenden Komponenten des weitaufspaltenden Isotops Rb<sup>87</sup> vermessen.

Die aus den gemessenen  $B$ -Werten in mittlerer Kopplung berechneten Werte des Quadrupolmomentes von Rb<sup>87</sup> sind in Tabelle 1 angegeben<sup>8</sup>. Der gewichtete Mittelwert

$$Q(\text{Rb}^{87}) = (+0,14 \pm 0,06) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$$

stimmt gut mit dem von KRÜGER und MEYER-BERKHOUT gefundenen Wert  $Q = (+0,14_3 \pm 0,01) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  überein.

Mit den aus Kerninduktionsmessungen bekannten magnetischen Momenten der Rb-Isotope wurden die  $A$ -Faktoren in mittlerer Kopplung berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist durchweg besser als 15 %, was dafür spricht, daß die Konfiguration  $4p^5 5p$  im wesentlichen ungestört und daher zur Bestimmung von  $Q$  verwendbar ist.

<sup>5</sup> MILLMAN, S., u. P. KUSCH: Phys. Rev. **58**, 438 (1940).

<sup>6</sup> HUGHES, V., u. L. GRABNER: Phys. Rev. **79**, 314 (1950).

<sup>7</sup> TRISCHKA, J. W., u. R. BRAUNSTEIN: Phys. Rev. **96**, 968 (1954).

<sup>8</sup> Die Rechnungen in mittlerer Kopplung wurden im Institut von L. KRÜGER durchgeführt. KRÜGER, L.: Unveröffentlicht. Heidelberg 1955.



Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität, München

## Eine Art Phasenraum-Darstellung der Quantenmechanik\*

Von

FRITZ BOPP

(Eingegangen am 26. Juli 1955)

Wir streben an, die Quantenmechanik in stochastischer Form zu schreiben, um so die Voraussetzung zu einer vergleichenden Untersuchung von quantenmechanischen und stochastischen Prozessen zu schaffen.

### 1. Ausgangspunkt und Ziel der Untersuchung

Gegenstand der folgenden Betrachtung ist die Quantenmechanik. Um nicht zu weitläufig zu werden, behandeln wir ein spezielles Problem, eine Art kräftefreie Bewegung eines Teilchens (s. Ziff. 3) in einem aus  $Z$  gleichen Zellen bestehenden Raum, der ringförmig geschlossen sei. Doch wollen wir die Formeln so schreiben, daß ihre Verallgemeinerung auf beliebige finite quantenmechanische Probleme evident ist. Der Grenzübergang vom finiten Zellenraum zum Kontinuum oder auch zu einem Raum aus unendlich vielen diskreten Zellen wird hier nicht untersucht. Für die in Frage stehende Vergleichung erscheint er unwesentlich.

Der mathematischen Beschreibung des Problems legen wir die v. NEUMANNsche Darstellung der Quantenmechanik zugrunde, weil sie dem Studium quantenmechanischer Gemenge, d.h. dem beliebiger GIBBSscher Gesamtheiten von Teilchen angemessen ist. Danach ist jede Gesamtheit durch eine „statistische Matrix  $P$ “ von  $Z$  Zeilen und  $Z$  Spalten bestimmt, welche hermitesch ist, die Spur 1 hat und keine negativen Eigenwerte besitzt. Es gelten also die Gleichungen

$$P^+ = P, \quad \text{Spur } P = 1, \quad u^+ P u \geq 0. \quad (1)$$

Darin ist  $u$  ein beliebiger, als einspaltige Matrix geschriebener Vektor und  $u^+$  der zugehörige einzeilige Vektor mit konjugiert komplexen Komponenten\*\*.

\* Herrn Professor Dr. F. HUND zum 60. Geburtstag.

\*\* Wir bezeichnen statistische Matrizen (wie bei M. DELBRÜCK u. G. MOLIÈRE, Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., phys.-math. Kl. 1936, Nr. 1) mit  $P$  und nicht mit dem v. NEUMANNschen Buchstaben  $U$ , um an den Begriff „Wahrscheinlichkeit“ („Probabilität“) zu erinnern. Vgl. im übrigen bezüglich der hier gewählten Darstellung: J. v. NEUMANN, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, speziell Kap. IV, Ziff. 1, Berlin 1932.

Statistische Matrizen dienen wie Wahrscheinlichkeiten der Berechnung von Mittelwerten. In beiden Fällen sind die Mittelwerte lineare Funktionen der statistischen Kennzahlen. Beliebige lineare Funktionen der Matrixelemente von  $P$  lassen sich in der Form schreiben:

$$\bar{G} = \text{Spur}(GP); \quad G^+ = G. \quad (2)$$

Wenn  $\bar{G}$  als Mittelwert einer reellen Größe für beliebige  $P$  reell sein soll, muß die die Größe kennzeichnende Matrix  $G$  hermitesch sein. In der Quantenmechanik wird darüber hinaus angenommen, daß jede hermitesche Matrix  $G$  eine physikalische Größe, eine Observable darstellt und daß ihr Mittelwert stets durch Gl. (2) bestimmt ist.

Die zeitliche Änderung der statistischen Matrix  $P$  und damit die der Mittelwerte  $\bar{G}$  ergeben sich aus der SCHRÖDINGER-Gleichung, die nach v. NEUMANN für statistische Matrizen folgendermaßen lautet:

$$i\dot{P} = HP - PH = [H, P], \quad H^+ = H. \quad (3)$$

Darin ist der HAMILTON-Operator  $H$  eine hermitesche Matrix.

Beiläufig erinnern wir an eine fundamentale Eigenschaft dieser Gleichung: *Wenn eine bestimmte Funktion  $f(P)$  der Matrix  $P$  irgendwann identisch verschwindet, dann ist sie ständig gleich 0.* Der Beweis ergibt sich aus der Feststellung, daß Ableitung nach  $t$  und Kommutatorbildung in Gl. (3) denselben algebraischen Produktregeln genügen. Darum gilt ganz allgemein:

$$i \frac{d}{dt} f(P) = [H, f(P)], \quad (4)$$

woraus sofort die Behauptung folgt.

Besonders wichtig sind die Matrizen, die der Gleichung

$$f(P) = P^2 - P = 0 \quad (5)$$

genügen. Sie definieren die „reinen Fälle“, das sind spezielle Gesamtheiten, die der SCHRÖDINGERSchen Darstellung der Quantenmechanik zugrunde liegen. Näheres siehe l. c. \*\*, S. 13.

Eigentlich sollten wir noch angeben, welcher Operator die kräftefreie Bewegung im Zellenraum beschreibt. Wenn ein Teilchen von einer Zelle niemals in die übernächste kommen kann, ohne in der nächsten gewesen zu sein, lauten die Matrixelemente des HAMILTON-Operators\*:

$$H_{\mu\nu} = -\frac{\gamma}{4} (\delta(\mu - \nu + 1) - 2\delta(\mu - \nu) + \delta(\mu - \nu - 1)). \quad (6)$$

Die Unabhängigkeit der Koeffizienten von  $\mu$  und  $\nu$  folgt dabei aus der Homogenität des Zellenraums. Dieser Operator ist aus der Festkörper-

---

\*  $\delta(\mu) = \begin{cases} 1, & \text{falls } \mu \equiv 0 \pmod{Z}, \\ 0, & \text{falls } \mu \not\equiv 0 \pmod{Z}. \end{cases}$

Physik wohlbekannt, wie man an den Eigenvektoren und Eigenwerten sofort erkennt. Sie lauten:

$$\psi_\mu = \frac{1}{\sqrt{Z}} \varepsilon^{k\mu}, \quad E_k = \gamma \sin^2 \frac{\pi k}{Z}, \quad \varepsilon = e^{2\pi i/Z}. \quad (7)$$

Doch werden wir uns vorbehalten, in Ziff. 3 einen etwas davon abweichenden Operator als Beispiel zu betrachten.

Soviel über den Ausgangspunkt! Unser Ziel ist es, eine Antwort auf folgende Frage zu finden: Kann man umkehrbar eindeutig den statistischen Matrizen  $P$  zweiparametrische Wahrscheinlichkeiten  $W_{mn}$  zuordnen und den Observablen  $G$  Funktionen  $G_{mn}$  der Parameter  $m$  und  $n$ , derart daß stets

$$\sum_{mn} W_{mn} = 1, \quad W_{mn} \geq 0 \quad (8)$$

ist, daß sich die Mittelwerte (2) aus

$$\bar{G} = \sum_{mn} G_{mn} W_{mn} \quad (9)$$

berechnen und daß an die Stelle der SCHRÖDINGER-Gleichung (3) eine Art stochastische Gleichung tritt, d.h. eine Gleichung von der Form:

$$\dot{W}_{mn} = \sum_{rs} A_{mn,rs} W_{rs}. \quad (10)$$

Eine ähnliche Frage ist schon früher behandelt worden<sup>1,2,3,4,5,6</sup>. Es waren jedoch noch andere Bedingungen zu erfüllen, so daß die Ungleichungen in (8) nicht befriedigt werden konnten. Hier wird gezeigt, daß die obigen Bedingungen wirklich erfüllt werden können. Bei dem Beweis wird sich herausstellen, daß man leicht noch Bedingungen hinzufügen kann, die dafür sorgen, daß die Wahrscheinlichkeit  $W_{mn}$  gewöhnlichen Phasenraum-Wahrscheinlichkeiten so nahe wie möglich kommen. In jedem Fall sind sie in ihrer statistischen Bedeutung diesen äquivalent. Darum sprechen wir im Titel dieser Arbeit von „einer Art Phasenraum-Darstellung“.

## 2. Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten $W_{mn}$

Zuvörderst müssen die Wahrscheinlichkeiten  $W_{mn}$  durch Messung bestimmbare Größen sein. Es müssen also Observable  $F_{mn}$  existieren, derart daß

$$W_{mn} = \text{Spur}(PF_{mn}) \quad (11)$$

<sup>1</sup> WIGNER, E.: Phys. Rev. **40**, 749 (1932).

<sup>2</sup> BOPP, F.: Z. Naturforsch. **2a**, 202 (1947).

<sup>3</sup> BRASS, J.: Rev. Sci., Paris **86**, 643 (1948).

<sup>4</sup> BROGLIE, L. DE: Rev. Sci., Paris **86**, 259 (1948).

<sup>5</sup> MOYAL, J. E.: Proc. Cambridge philos. Soc. **45**, 99 (1949).

Mit etwas anderer, aber verwandter Zielsetzung:

<sup>6</sup> BOPP, F.: Z. Naturforsch. **9a**, 579 (1954).

ist. Hierin sind die Matrizen  $F_{mn}$  wie  $G$  in Gl. (2) hermitesch. Aus den Bedingungen (8) folgt ferner, daß diese Matrizen positiv definit sind und daß ihre Summe gleich 1 ist:

$$\sum_{m,n} F_{mn} = 1, \quad F_{mn}^+ = F_{mn}, \quad u^+ F_{mn} u \geq 0 \quad (12)$$

für alle normierbaren Vektoren  $u$ . Setzen wir

$$\sum_m F_{mn} = F'_n, \quad \sum_n F_{mn} = \tilde{F}'_m, \quad (13)$$

so ergeben sich für die einparametrischen Wahrscheinlichkeiten folgende Ausdrücke:

$$W_n = \sum_m W_{mn} = \text{Spur} (P F'_n), \quad \tilde{W}_m = \sum_n W_{mn} = \text{Spur} (P \tilde{F}'_m). \quad (14)$$

Wenn wir diese mit den Orts- und Impulswahrscheinlichkeiten  $w_n$  und  $\tilde{w}_n$  der Quantenmechanik identifizierten, kämen wir mit den Bedingungen (8) bzw. (12) in Widerspruch. Wir fordern deshalb nur, daß sich  $W_n$  und  $\tilde{W}_m$  aus  $w_n$  bzw.  $\tilde{w}_m$  allein berechnen lassen. Wegen der notwendigen Linearität des Zusammenhanges setzen wir:

$$W_n = \alpha w_n + \frac{1-\alpha}{Z}, \quad \tilde{W}_m = \alpha \tilde{w}_m + \frac{1-\alpha}{Z} \quad (15)$$

und erhalten für die zugehörigen Observablen entsprechend:

$$F'_n = \alpha F_n + \frac{1-\alpha}{Z}, \quad \tilde{F}'_m = \alpha \tilde{F}_m + \frac{1-\alpha}{Z}. \quad (16)$$

Darin sind  $F_n$  und  $\tilde{F}_n$  die zueinander komplementären Observablen für die Orts- und Impulswahrscheinlichkeiten. Die Komplementarität bleibt auch für  $F'_n$  und  $\tilde{F}'_n$  bestehen, wenn wir in den beiden Gln. (16) und entsprechend in (15) dieselbe Konstante  $\alpha$  wählen.

Die Gestalt der Matrizen  $F_n$  und  $\tilde{F}_m$  hängt von der Art der Darstellung der statistischen Matrix ab. In der Ortsraumdarstellung stehen die Ortswahrscheinlichkeiten in der Diagonale der statistischen Matrix. In diesem Falle ist also

$$w_n = \text{Spur} (P F_n), \quad (17)$$

wenn wir für die Matricelemente von  $F_n$  setzen\*:

$$F_{n,\mu\nu} = \delta(n-\mu) \delta(n-\nu). \quad (18)$$

Die dazu komplementären Matrizen erhält man mit der speziellen unitären Transformation  $K$  mit den Matricelementen:

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{Z}} \varepsilon^{\mu\nu}, \quad \varepsilon = \exp\left(\frac{2\pi i}{Z}\right). \quad (19)$$

---


$$* \delta(\mu) = \begin{cases} 1, & \text{falls } \mu \equiv 0 \pmod{Z}, \\ 0, & \text{falls } \mu \not\equiv 0 \pmod{Z}. \end{cases}$$

Ganz allgemein sind zwei Größen  $G$  und  $\tilde{G}$  zueinander komplementär, wenn sie durch die Transformation  $K$  gemäß

$$\tilde{G} = K^+ G K \quad (20)$$

auseinander hervorgehen. Die zu  $F_n$  komplementären Matrizen  $\tilde{F}_n$  haben hiernach folgende Matricelemente:

$$\tilde{F}_{m,\mu\nu} = \frac{1}{Z} \varepsilon^{-m(\mu-\nu)}. \quad (21)$$

Sie bestimmen die Impulswahrscheinlichkeiten:

$$\tilde{w}_m = \text{Spur} (P \tilde{F}_m). \quad (22)$$

Die beiden Reihen von Matrizen  $F_1 \dots F_Z$  und  $\tilde{F}_1 \dots \tilde{F}_Z$  bestehen aus idempotenten hermiteschen Matrizen, die wechselseitig orthogonal sind und sich in jeder Reihe zu 1 ergänzen. Außerdem sind die Spuren sämtlicher Matrizen gleich 1. Es ist also:

$$\left. \begin{aligned} F_n^+ &= F_n, & \text{Spur } F_n &= 1, & F_n F_{n'} &= F_n \delta(n - n'), & \sum_n F_n &= 1; \\ \tilde{F}_n^+ &= \tilde{F}_n, & \text{Spur } \tilde{F}_n &= 1, & \tilde{F}_n \tilde{F}_{n'} &= \tilde{F}_n \delta(n - n'), & \sum_n \tilde{F}_n &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Neben diesen Matrizen spielen auch noch ihre Produkte  $\tilde{F}_m F_n$  und  $F_n \tilde{F}_m$  eine Rolle. Deren Matricelemente lauten bzw.

$$\left. \begin{aligned} (\tilde{F}_m F_n)_{\mu\nu} &= \frac{1}{Z} \varepsilon^{m(n-\mu)} \delta(n - \nu), \\ (F_n \tilde{F}_m)_{\mu\nu} &= \frac{1}{Z} \varepsilon^{-m(m-\nu)} \delta(n - \mu). \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Ihre Spuren sind gleich  $1/Z$ :

$$\text{Spur} (\tilde{F}_m F_n) = \text{Spur} (F_n \tilde{F}_m) = \frac{1}{Z}. \quad (25)$$

Sie haben wie die Matrizen  $F_n$  und  $\tilde{F}_m$  nur einen von 0 verschiedenen Eigenwert, sind also einer idempotenten Matrix proportional. Aber sie sind nicht mehr orthogonal. Es gelten die beiden folgenden Rechenregeln:

$$\text{Spur} (\tilde{F}_m F_n \tilde{F}_r F_s) = \frac{1}{Z^2} \varepsilon^{(m-r)(n-s)} \quad (26)$$

und

$$\text{Spur} (F_n \tilde{F}_m F_s \tilde{F}_r) = \frac{1}{Z^2} \varepsilon^{-(m-r)(n-s)}. \quad (27)$$

Die Bedeutung der Produkte  $\tilde{F}_m F_n$  beruht darauf, daß sie  $Z^2$  linear unabhängige Matrizen liefern. Wären sie linear abhängig, so gäbe es eine Nullentwicklung

$$\sum_{m,n} N_{m,n} \tilde{F}_m F_n = 0$$



mit nicht lauter verschwindenden Koeffizienten  $N_{mn}$ . Das ist aber nicht der Fall. Denn Multiplikation der letzten Gleichung mit  $F_s \tilde{F}_r$  und anschließende Spurbildung ergibt mit Rücksicht auf (23) und (25):

$$\frac{1}{Z} N_{rs} = 0,$$

wonach alle Entwicklungskoeffizienten  $N_{rs}$  gleich 0 sind.

Danach ist es möglich, jede Matrix  $G$  nach den Produkten  $\tilde{F}_m F_n$  oder auch nach  $F_n \tilde{F}_m$  zu entwickeln. Wir setzen

$$G = \sum_{m,n} G'_{mn} \tilde{F}_m F_n \quad (28)$$

bzw.

$$G = \sum_{m,n} G''_{mn} F_m \tilde{F}_n \quad (29)$$

und erhalten für die Koeffizienten:

$$G'_{mn} = Z \cdot \text{Spur} (\tilde{F}_m G F_n) \quad (30)$$

bzw.

$$G''_{mn} = Z \cdot \text{Spur} (F_m G \tilde{F}_n). \quad (31)$$

Speziell lauten die Entwicklungen von  $F_n \tilde{F}_m$  nach  $\tilde{F}_m F_n$  und umgekehrt von  $\tilde{F}_m F_n$  nach  $F_n \tilde{F}_m$  nach Gl. (26) und (27):

$$F_n \tilde{F}_m = \frac{1}{Z} \sum_{rs} e^{-(m-r)(n-s)} \tilde{F}_r F_s \quad (32)$$

bzw.

$$\tilde{F}_m F_n = \frac{1}{Z} \sum_{rs} e^{+(m-r)(n-s)} F_s \tilde{F}_r. \quad (33)$$

Entsprechend erhalten wir:

$$\tilde{F}_m F_n \tilde{F}_r F_s = \frac{1}{Z} e^{+(m-r)(n-s)} \tilde{F}_m F_s \quad (34)$$

und

$$F_n \tilde{F}_m F_s \tilde{F}_r = \frac{1}{Z} e^{-(m-r)(n-s)} F_n \tilde{F}_r. \quad (35)$$

Die Produkte  $\tilde{F}_m F_n$  und auch  $F_n \tilde{F}_m$  erfüllen im übrigen die Bedingungen (12) außer der der Hermitezität. Umgekehrt sind die Kombinationen

$$\tilde{F}_m F_n + F_n \tilde{F}_m$$

hermitesch, aber nicht mehr positiv definit. Doch liegt es nahe anzunehmen, daß die zu den Phasenraum-Wahrscheinlichkeiten führenden Observablen  $F_{mn}$  nur von  $\tilde{F}_m$  und  $F_n$  abhängen dürfen. Wir setzen daher

zunächst mit ganz unbestimmten Koeffizienten:

$$F_{mn} = a\tilde{F}_m F_n + a^* F_n \tilde{F}_m + b\tilde{F}_m + cF_n + d \quad (36)$$

und versuchen, diese so zu wählen, daß möglichst viele Eigenschaften von  $\tilde{F}_m F_n$  erhalten bleiben. Wir können es so einrichten, daß sämtliche  $F_{mn}$  die gleichen Eigenwerte haben und daß sie mit denen von  $\tilde{F}_m F_n$  übereinstimmen.

Dazu genügt es, die Eigenwerte von  $F_{00}$  zu betrachten<sup>†</sup>. Sei  $T$  eine zyklische Permutation, durch die jede Zellennummer in die nächstfolgende übergeht, so ist nach den Gln. (18) und (21):

$$F_{n+1} = T^+ F_n T, \quad \tilde{F}_m = T^+ \tilde{F}_m T. \quad (37)$$

Entsprechend gilt, wenn wir die komplementäre Transformation

$$\tilde{T} = K^+ T K$$

einführen:

$$\tilde{F}_{n+1} = \tilde{T}^+ \tilde{F}_n \tilde{T}, \quad F_m = \tilde{T}^+ F_m \tilde{T}.$$

Somit läßt sich jede Matrix  $F_{mn}$  gemäß

$$F_{mn} = (\tilde{T}^+)^m (T^+)^n F_{00} T^n \tilde{T}^m \quad (37a)$$

aus  $F_{00}$  durch unitäre Transformation gewinnen. Alle Matrizen  $F_{mn}$  haben also die gleichen Eigenwerte. Es genügt, das Spektrum von  $F_{00}$  zu untersuchen.

Die ersten Matrixelemente der Determinante der Säkulargleichung  $\det(ZF_{00} - Z\lambda) = 0$  lauten:

$a + a^* + b + Zc + Zd - Z\lambda$	$a^* + b$	$a^* + b$	$a^* + b$
$a + b$	$Zd - Z\lambda + b$	$b$	$b$
$a + b$	$b$	$Zd - Z\lambda + b$	$b$
$a + b$	$b$	$b$	$Zd - Z\lambda + b$

Ohne den Wert der Determinante zu ändern, können wir zu den Gliedern der höheren Zeilen die mit  $-b/(a^* + b)$  multiplizierten Glieder der ersten Zeile addieren. Es ergibt sich dabei die Matrix:

$a + a^* + b + Zc + Zd - Z\lambda$	$a^* + b$	$a^* + b$	$a^* + b$
$\gamma$	$Zd - Z\lambda$	0	0
$\gamma$	0	$Zd - Z\lambda$	0
$\gamma$	0	0	$Zd - Z\lambda$

Darin ist

$$\gamma = a + b - \frac{b}{a^* + b} (a + a^* + b + Zc + Zd - Z\lambda).$$

<sup>†</sup> Man beachte, daß  $m = n = 0 \equiv Z$  (modulo  $Z$ ) ist.

Ziehen wir nun von den Gliedern der ersten Spalte die Summe der entsprechenden Glieder der höheren Spalten ab, noch mit einem Faktor multipliziert, der  $\gamma$  annulliert, so verschwinden alle Glieder unterhalb der Diagonalen, und die Determinantengleichung lautet:

$$(Zd - Z\lambda)^{Z-1} \left\{ a + a^* + Z(b + c + d - \lambda) - \frac{Z-1}{Zd - Z\lambda} (a^*a - Zbc) \right\}.$$

Sie hat  $Z-1$  Wurzeln  $\lambda_1 = \dots = \lambda_{Z-1} = 0$ , wenn

$$d = 0 \quad \text{und} \quad a^*a - Zbc = 0 \quad (38)$$

ist. Die letzte Wurzel

$$\lambda_Z = \frac{1}{Z} (a + a^* + Zb + Zc)$$

vereinfacht sich, wenn man berücksichtigt, daß nach den Gln. (36) und (38)

$$\sum_{mn} F_{mn} = a + a^* + Zb + Zc = 1 \quad (39)$$

sein muß. Hiernach ist

$$\lambda_Z = \frac{1}{Z} > 0. \quad (40)$$

Die Matrix (36) ist also positiv definit, wenn die Koeffizienten den Bedingungen (38) und (39) genügen.

Die in Gl. (13) definierten Matrizen lauten nunmehr nach Gl. (36):

$$\begin{aligned} F'_n &= (a + a^* + Zc) F_n + b \\ \tilde{F}'_m &= (a + a^* + Zb) \tilde{F}_m + c. \end{aligned}$$

Sie sind nur dann zueinander komplementär, wenn

$$b = c \quad (41)$$

ist. Der Koeffizient  $\alpha$  aus Gl. (16) lautet hiernach (siehe Gl. (39), (38)):

$$\alpha = a + a^* + Zc = 1 - Zc = 1 - \sqrt{Za^*a}.$$

Er nimmt einen maximalen Wert an, wenn  $a$  reell ist:

$$a^* = a. \quad (42)$$

In diesem Fall, der der strengen Phasenraum-Darstellung mit  $\alpha = 1$  so nahe wie möglich kommt, lauten die Koeffizienten:

$$\left. \begin{aligned} a = a^* &= + \frac{1}{2(\sqrt{Z} + 1)}, & b = c &= \frac{1}{2\sqrt{Z}(\sqrt{Z} + 1)}, \\ d = 0, & \alpha &= \frac{\sqrt{Z} + 2}{2(\sqrt{Z} + 1)}. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Die Forderung, der Phasenraum-Darstellung nahe zu kommen, führt also zu einer eindeutigen Bestimmung der Observabeln für die Wahrscheinlichkeiten  $W_{mn}$ ; sie lauten:

$$F_{mn} = \frac{1}{2\sqrt{Z}(\sqrt{Z}+1)} [\sqrt{Z}(\tilde{F}_m F_n + F_n \tilde{F}_m) + \tilde{F}_m + F_n]. \quad (44)$$

Hieraus ergeben sich als Observabeln der einparametrischen Wahrscheinlichkeiten die Matrizen:

$$\left. \begin{aligned} F'_n &= \frac{\sqrt{Z}+2}{2(\sqrt{Z}+1)} F_n + \frac{1}{2\sqrt{Z}(\sqrt{Z}+1)}, \\ \tilde{F}'_m &= \frac{\sqrt{Z}+2}{2(\sqrt{Z}+1)} \tilde{F}_m + \frac{1}{2\sqrt{Z}(\sqrt{Z}-1)}. \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Es ist interessant, daß der zweite Summand für große  $Z$  nicht ins Gewicht fällt. Wenn sich mit  $F'_n$  oder  $\tilde{F}'_m$  ergibt, daß nur eine Zelle besetzt ist, so sind auch die mit  $F'_n$  oder  $\tilde{F}'_m$  berechneten Wahrscheinlichkeiten, das Teilchen in einer bestimmten anderen Zelle zu finden, vernachlässigbar. Doch kann man das nicht so verstehen, daß im Limes  $Z \rightarrow \infty$  —  $F'$  mit  $F$  zusammenfällt. Denn die beinahe leeren Zellen zusammen sind doch mit merklicher Wahrscheinlichkeit beteiligt, im Limes offenbar gerade mit dem Faktor  $\frac{1}{2}$ .

Jeder statistischen Matrix lassen sich nunmehr positiv definite Größen zuordnen, die den Bedingungen (8) genügen und die sich als Wahrscheinlichkeiten auffassen lassen. Die Abbildung der statistischen Matrix  $P$  auf die Wahrscheinlichkeiten  $W_{mn}$  ist umkehrbar eindeutig, so daß  $P$  und  $W_{mn}$  gleichwertige Darstellung der statistischen Gesamtheit sind. Sie ergibt sich daraus, daß die  $Z^2$  Operatoren  $F_{mn}$  bei ungeradem  $Z$  linear unabhängig sind. Der Beweis ist ähnlich dem der linearen Unabhängigkeit der Produkte  $\tilde{F}_m F_n$ . Wiederum kann man zeigen, daß eine Nullentwicklung keine von Null verschiedenen Koeffizienten haben kann. Aus

$$\sum_{m,n} N_{mn} F_{mn} = 0$$

folgt, wenn wir Gl. (36) mit  $Z F_s \tilde{F}_r$  multiplizieren, die Spur bilden und dabei  $a^* = a$ ,  $b = c$ ,  $d = 0$  setzen:

$$aN_{rs} + \frac{a}{Z} \sum_{mn} e^{-(r-m)(s-n)} N_{mn} + c \sum_n N_{rn} + c \sum_m N_{ms} = 0.$$

Gehen wir mit den Gleichungen:

$$N_{rs} = \frac{1}{Z} \sum_{kl} \tilde{N}_{kl} e^{kr+ls}, \quad \tilde{N}_{kl} = \frac{1}{Z} \sum_{rs} N_{rs} e^{-kr-ls} \quad (46)$$

zu den FOURIER-Komponenten über, so folgt:

$$a\tilde{N}_{kl}(1 + \varepsilon^{kl}) + Zc\tilde{N}_{kl}(\delta(l) + \delta(k)) = 0.$$

Diese Gleichungen liefern, da bei ungeradem  $Z$  stets  $\varepsilon^{kl} \neq 0$  ist, zunächst  $\tilde{N}_{kl} = 0$  und damit  $N_s = 0$ , w. z. b. w. \*.

### 3. Beispiel für eine SCHRÖDINGER-Gleichung in stochastischer Form

In einem speziellen Beispiel wollen wir die SCHRÖDINGER-Gleichung explizit in äußerlich stochastischer Form angeben. Den HAMILTON-Operator wählen wir so — was hier erlaubt sein mag —, daß sich die Rechnungen leicht durchführen lassen. Dabei nehmen wir in Kauf, daß der Ansatz unreal ist. Zwar wird er darin mit dem Operator für die kräftefreie Bewegung übereinstimmen, daß er translationsinvariant ist. Aber die Entwicklung nach Potenzen des Translationsoperators

$$T = (\delta(\mu - \nu + 1)) \quad (47)$$

wird eine Reihe ergeben:

$$H = \sum_{k=0}^{Z-1} c_k T^k, \quad c_k^* = c_{Z-k}, \quad (48)$$

die neben  $c_0$  und  $c_1 = c_{Z-1}$  noch andere von 0 verschiedene Koeffizienten enthält. Sie genügt also nicht der Bedingung, daß ein Teilchen nur über die nächste Zelle zur übernächsten gelangen kann. Zwar werden die Übergangswahrscheinlichkeiten mit dem Abstand abnehmen, aber viel langsamer, als bei realen Prozessen sinnvoll ist.

Aus den Gln. (14) und (3) folgen für die zeitlichen Änderungen der Wahrscheinlichkeiten  $W_{mn}$  die Gleichungen:

$$\dot{W}_{mn} = \text{Spur}(\dot{P}F_{mn}) = \text{Spur}(P, i[H, F_{mn}]). \quad (49)$$

Diese haben die Form eines stochastischen Gleichungssystems, wenn die rechte Seite als lineare Funktion der  $W_{mn}$  geschrieben werden kann. Das ist der Fall. Denn wir können die Kommutatoren in  $[H, F_{mn}]$  gemäß

$$i[H, F_{mn}] = \sum_{rs} A_{mnrs} F_{rs} \equiv (A, F_{mn}) \quad (50)$$

nach dem vollständigen Basissystem der  $F_{mn}$  entwickeln. Setzen wir diese Reihe in Gl. (49) ein, so gibt sie sich mit Rücksicht auf Gl. (11) in gewünschter Gestalt:

$$\dot{W}_{mn} = \sum_{rs} A_{mnrs} W_{rs}. \quad (51)$$

---

\* Die Beschränkung auf ungerade  $Z$  ist physikalisch ohne Bedeutung und könnte mathematisch dadurch vermieden werden, daß man Gl. (42) ein wenig auflockert.



Die SCHRÖDINGER-Gleichung läßt sich also in stochastischer Form schreiben, sobald wir für den HAMILTON-Operator die Koeffizienten aus Gl. (50) kennen.

Für die folgenden Rechnungen ist eine andere Darstellung der Gl. (50) bequem. Iteration ergibt:

$$F = F, \quad i[H, F] = (A, F), \quad i^2[H[H, F]] = (A^2, F), \dots$$

und Linearkombination mit den Faktoren 1,  $t$ ,  $t^2$ , ... führt zu der Gleichung:

$$e^{iHt} F_{mn} e^{-iHt} = (e^{At}, F). \quad (52)$$

Die Gln. (50) und (52) gelten allgemein.

Nunmehr spezialisieren wir sie, und zwar so, daß für  $t = \tau$  die Matrixfunktion  $\exp(-iH\tau)$  gerade gleich der Translationsmatrix ist:

$$e^{-iH\tau} = T. \quad (53)$$

Dafür gilt nach Gl. (37):

$$T^+ F_{mn} T = F_{m, n+1} = (T, F_{mn}). \quad (54)$$

Dabei wirkt im letzten Ausdruck  $T$  nur auf den Index  $n$ , ist also vollständiger als KRONECKER-Produkt  $1 \times T$  zu schreiben. Vergleichung mit (52) ergibt:

$$e^{A\tau} = T. \quad (55)$$

Daraus folgt:

$$A = \frac{1}{\tau} \ln T. \quad (56)$$

Dabei sind Funktionen von Matrizen über ihre Hauptachsen-Darstellung definiert. Aus

$$X = \sum_k \xi_k u_k(\mu) u_k^*(\nu) \quad \text{folgt:} \quad f(X) = \sum_k f(\xi_k) u_k(\mu) u_k^*(\nu). \quad (57)$$

Die Entwicklung von  $T$  nach seinen Eigenvektoren lautet:

$$T = \frac{1}{Z} \sum_k \varepsilon^k \cdot \varepsilon^{k(\mu-\nu)}. \quad (58)$$

Daraus folgt für den Logarithmus:

$$A = \frac{1}{\tau} \log T = \frac{2\pi i}{Z^2 \tau} \sum_k k \varepsilon^{k(\mu-\nu)}. \quad (59)$$

Während Gl. (58) von den Summengrenzen unabhängig ist, wenn die Summe nur über eine ganze Periode läuft, hängt die letzte Summe von der Lage der Grenzen ab. Hierin kommt die Vieldeutigkeit des Logarithmus zum Ausdruck. Mit Rücksicht auf Gl. (50) müssen wir die Grenzen so wählen, daß  $A$  reell wird. Das tritt ein, wenn wir im Falle  $Z = 2N + 1$  die Summe von  $-N$  bis  $+N$  laufen lassen.

Bei der Berechnung stützen wir uns auf folgende Gleichung:

$$\sum_{-N}^{+N} k e^{\alpha k} = \frac{d}{d\alpha} \sum e^{\alpha k} = \frac{d}{d\alpha} \frac{\sin \frac{Z\alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}} = \frac{Z \cos \frac{Z\alpha}{2}}{2 \sin \frac{\alpha}{2}} = \frac{\sin \frac{Z\alpha}{2} \cos \frac{\alpha}{2}}{2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}.$$

Daraus folgt, wenn wir gemäß Gl. (59)

$$\alpha = \frac{2\pi i(\mu - \nu)}{Z}$$

setzen:

$$A = \frac{\pi}{Z\tau} \frac{\varepsilon(\mu - \nu) (-1)^{\mu - \nu}}{\sin \frac{\pi(\mu - \nu)}{Z}}, \quad \varepsilon(\mu - \nu) = \begin{cases} 0 & \text{für } \mu \equiv \nu \pmod{Z}, \\ 1 & \text{für } \mu \not\equiv \nu \pmod{Z}. \end{cases} \quad (60)$$

Die gesuchten stochastischen Gleichungen lauten also:

$$\frac{dW_{mn}}{dt} = \frac{\pi}{Z\tau} \sum_{n'} \frac{\varepsilon(n - n') (-1)^{n - n'}}{\sin \frac{\pi(n - n')}{Z}} W_{mn'}. \quad (61)$$

Daß der Index  $m$  nicht mitspielt, ist eine Folge der speziellen Wahl von  $H$ . Die Gleichungsmatrix ist antimetrisch. Sie beschreibt eine infinitesimale orthogonale Transformation. Die Integration führt zu reinen Oszillationen\*.

Hierdurch unterscheiden sich die quantenmechanischen stochastischen Prozesse von gewöhnlichen, welche zwar auch mit Oszillationen verbunden sein können, welche aber, wenn sie nicht vollends aperiodisch sind, stets zu gedämpften Schwingungen führen. Es liegt nahe, die quantenmechanischen stochastischen Prozesse mit solchen von gewöhnlicher Art zu vergleichen, bei denen die Lebensdauern der Oszillationen, die Relaxationszeiten extrem groß sind gegen die Schwingungsdauern. Auf diese Vergleichung kommen wir an anderer Stelle zurück.

Wir haben eine Darstellung der Grundgleichungen der Quantenmechanik gegeben, die später die direkte Vergleichung quantenmechanischer und gewöhnlicher stochastischer Prozesse ermöglichen soll<sup>7</sup>. Für diese Anwendung ist die Existenz zweiparametriger Wahrscheinlichkeiten — definiert in Gl. (11) mit den positiv definiten Matrizen aus Gl. (44) — und die Darstellung des HAMILTON-Operators durch die Entwicklungskoeffizienten aus Gl. (50) wesentlich.

\* Reine Oszillationen sind bei stochastischen Prozessen nur möglich, wenn nicht alle mit Gl. (8) verträglichen Wahrscheinlichkeitsverteilungen realisierbar sind. Vgl. hierzu BOFF, F.: Optik **11**, 255 (1954), speziell S. 266 ff.

<sup>7</sup> BOFF, F.: Würfel-Brettspiele, deren Steine sich näherungsweise quantenmechanisch bewegen, Z. Naturforsch. **10a**, 783 (1955). — Z. Physik **143**, 233 (1955).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a.M.

## Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge \*

### III. Dispersionsmessungen am LiF

Von

LUDWIG GENZEL und MANFRED KLIER

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. September 1955)

Die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  von LiF werden jenseits der Kristalleigenschwingung im Spektralbereich von  $70\ \mu$  bis etwas über  $1000\ \mu$  Wellenlänge aus Durchlässigkeitsmessungen nach der Methode der Mehrfach-Interferenzen an dünnen Platten bestimmt. Der Brechungsindex  $n$  erweist sich in diesem Spektralbereich als konstant und hat bereits seinen statischen Wert angenommen. Der Verlauf des Extinktionskoeffizienten läßt zwei weitere Nebenmaxima bei etwa  $110\ \mu$  und  $900\ \mu$  erkennen.

1933 und 1934 untersuchten CZERNY und CARTWRIGHT [1] in zwei Arbeiten den Dispersionsverlauf von NaCl und KCl im langwelligen Ultrarot von 70 bis  $240\ \mu$ . Das Ziel dieser Untersuchungen war es, eine möglichst vollständige Kenntnis des spektralen Verlaufes von Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$  auf der langwelligen Seite der Kristalleigenschwingung zu gewinnen. Es zeigte sich dabei, daß etwa bei der doppelten Wellenlänge, die der Kristalleigenschwingung entspricht, sowohl für NaCl als auch für KCl eine Abweichung von jenem Extinktionsverlauf auftritt, der sich aus der Dispersionsformel unter Berücksichtigung der Grund-Eigenschwingung errechnet \*\*. Kürzliche Messungen von McCUBBIN und SINTON [2] am NaCl bis  $600\ \mu$  bestätigten dieses Ergebnis.

Die Besonderheit der experimentellen Methodik von CZERNY und CARTWRIGHT [1] bestand darin, daß es ihnen gelang, die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  allein aus Durchlässigkeitsmessungen zu gewinnen, wobei die Mehrfach-Interferenzen an geeignet dünnen Kristallplatten ausgenutzt werden. In diesem Sinne kam ihnen der relativ hohe Brechungsindex dieser Substanzen im langwelligen Ultrarot von 2 bis  $2,5\ \mu$  zugute.

\* Den Herren Professoren M. CZERNY und F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Diese Abweichung kann als eine weitere, allerdings relativ schwache Resonanzstelle aufgefaßt werden. Im Verlauf des Brechungsindex kann man sie nicht beobachten.

Bedeutet  $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$  das Reflexionsvermögen für senkrechten Einfall, so gilt für eine durch die Platte der Dicke  $d$  hindurchtretende Parallelstrahlung bei Berücksichtigung von Mehrfachreflexion und Phasensprüngen die Näherungsformel [1]

$$D \approx \frac{(1-R)^2}{\left(e^{\frac{4\pi k}{\lambda} d} - R \cdot e^{-\frac{4\pi k}{\lambda} d}\right)^2 + 4 \cdot R \cdot \sin^2\left(2\pi n \frac{d}{\lambda}\right)}. \quad (1)$$

Dabei wird angenommen, daß der Extinktionskoeffizient  $k$  klein gegen den Brechungsindex  $n$  ist, was im vorliegenden Fall gut erfüllt ist. Die experimentell feststellbaren Maxima und Minima der Durchlässigkeit sind Interferenzeffekte und werden verursacht durch den Ausdruck  $4R \sin^2\left(2\pi n \frac{d}{\lambda}\right)$  im Nenner von (1). Ist nämlich  $2n \frac{d}{\lambda}$  ganzzahlig ( $=h$ ), so ergibt dies sehr nahezu die Maxima von  $D$ , ist  $2n \frac{d}{\lambda}$  dagegen halbzahlig ( $=\frac{h+1}{2}$ ), dann ergeben sich die Minima von  $D$ . Die Indizierung der experimentellen Maxima und Minima ist bei Kenntnis der Plattendicke  $d$  ohne Kenntnis von  $n$  nicht ohne weiteres zwangsläufig. Zieht man aber einerseits den statischen Brechungsindex und andererseits die Interferenzen an verschiedenen Plattendicken mit heran, dann läßt sich im allgemeinen die Indizierung zweifelsfrei durchführen. Damit läßt sich  $n$  bei jenen Wellenlängen bestimmen, wo Interferenzmaxima und -minima aufgetreten sind.

Der Extinktionskoeffizient  $k$  wird entweder Durchlässigkeitsmessungen an entsprechend dicken Platten entnommen, so daß die Interferenzen spektral ausreichend dicht liegen, um vom Spektrometer nicht mehr aufgelöst zu werden. Dies ist nur möglich, sofern  $k$  genügend klein ist, um eine meßbare Durchlässigkeit zuzulassen. Im anderen Falle nutzt man zweckmäßigerweise die Stellen zwischen den Maxima und Minima der spektralen Interferenzkurven aus, die dadurch bestimmt sind, daß  $\sin^2\left(2\pi n \frac{d}{\lambda}\right) = \frac{1}{2}$  ist. Dann folgt für die Berechnung von  $k$  aus (1) der Ausdruck

$$D = \frac{(1-R)^2}{e^{\frac{4\pi k}{\lambda} d} + R^2 \cdot e^{-\frac{4\pi k}{\lambda} d}} \approx (1-R)^2 e^{-\frac{4\pi k}{\lambda} d}. \quad (2)$$

Die vorliegende Arbeit bringt nun in völliger Analogie zu den Messungen von CZERNY und CARTWRIGHT [1] am NaCl und KCl Dispersionsmessungen am LiF im Bereich von  $70\mu$  bis etwas über  $1000\mu$  Wellenlänge, also ebenfalls weit oberhalb jener Wellenlänge, die der LiF-Eigenschwingung entspricht. Das benutzte Spektrometer wurde in vorhergehenden Arbeiten beschrieben [3]. Eine Veränderung der Apparatur

gegenüber früher besteht darin, daß nunmehr der optische Teil des Spektrometers bis auf Drucke von etwa 0,1 bis 0,01 Torr evakuierbar ist, so daß — eventuell bei zusätzlicher Trocknung durch  $P_2O_5$  — die störende Wasserdampfabsorption beseitigt werden kann. Diesbezügliche Einzelheiten, z.B. über die Veränderung der Gittergrundspektren beim Evakuieren, sollen in einer später folgenden Arbeit beschrieben werden. Außerdem steht uns seit einiger Zeit ein ECHELETTE-Gitter mit  $158,75 \mu$  Gitterkonstante und  $20^\circ$  Furchenwinkel zur Verfügung, so daß der Bereich des Spektrometers herunter bis etwa  $70 \mu$  ausgedehnt werden konnte\*.

Es wurden drei LiF-Platten der Dicken  $145 \mu$ ,  $726 \mu$  und  $4,1 \text{ mm}$  ausgemessen. Diese Dicken wurden mit dem Tiefentaster auf etwa  $\pm 1\%$  bestimmt. Die Fläche der beiden dünneren Proben betrug etwa  $12 \times 12 \text{ mm}^2$ . Dies ergab eine obere Begrenzung der Spektrometerspalte, die eine Messung an diesen Proben nur bis  $600 \mu$  Wellenlänge möglich machte. Die  $4,1 \text{ mm}$  Platte hatte eine ausreichende Größe, um bei  $1000 \mu$  Wellenlänge die aus Intensitätsgründen notwendige Spaltbreite von  $25 \text{ mm}$  und Spaltlänge von  $45 \text{ mm}$  zu gestatten. Die Fig. 1 und 2 bringen eine Übersicht über den Verlauf der Durchlässigkeit dieser Platten. Die aus den verschiedenen Registrierungen zur Durchlässigkeitsberechnung ausgewerteten Meßpunkte sind einzeln eingetragen und im Falle der  $4,1 \text{ mm}$ -Probe durch eine glatte Kurve miteinander verbunden. Im Falle der  $145 \mu$ -Probe und der  $726 \mu$ -Probe haben die glatt ausgezogenen Kurven dagegen die Bedeutung eines halbtheoretischen Durchlässigkeitsverlaufes, wie aus dem Folgenden ersichtlich werden soll: Die Indizierung der bei diesen beiden Proben zum Teil gut ausgeprägten Interferenzmaxima und -minima ließ sich zwanglos durchführen auf Grund der Forderung, daß der Brechungsindex aus den Beziehungen  $n = h \cdot \frac{\lambda}{2d}$  (Maxima) bzw.  $n = \frac{h+1}{2} \cdot \frac{\lambda}{2d}$  (Minima) für beide Proben wellenlängenmäßig übereinstimmen muß. Es ergibt sich, daß  $n$  im ganzen gemessenen Bereich konstant ist und bereits den Wert des statischen Brechungsindex besitzt (Fig. 3)\*\*.

Der Extinktionskoeffizient  $k$  wurde aus den Durchlässigkeitswerten zwischen den Maxima und Minima nach Formel (2) ausgerechnet. Ebenso wurden die  $D$ -Werte der  $4,1 \text{ mm}$ -Probe, deren Interferenzen nicht aufgelöst sind, nach Formel (2) für  $k$  ausgewertet. Der spektrale  $k$ -Verlauf ist in Fig. 4 in doppelt-logarithmischem Maßstab dargestellt.

\* Dieses Gitter verdanken wir der Freundlichkeit von Professor BARKER, Univ. of Michigan, Ann Arbor.

\*\* Der statische Brechungsindex hat nach Messungen von EUCKEN und BÜCHNER im Gebiet von 100 bis  $600 \text{ m}$  Wellenlänge den Wert  $\sqrt[9]{9,27} = 3,044$ . Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Erg.-Bd., S. 1889, Ausgabe 1936.



Auf Grund dieser diskreten  $n$ - und  $k$ -Werte konnte nunmehr nach Formel (1) kontinuierlich der  $D$ -Verlauf durch Interpolation errechnet werden, welcher bei vollständiger spektraler Auflösung zu erhalten wäre.

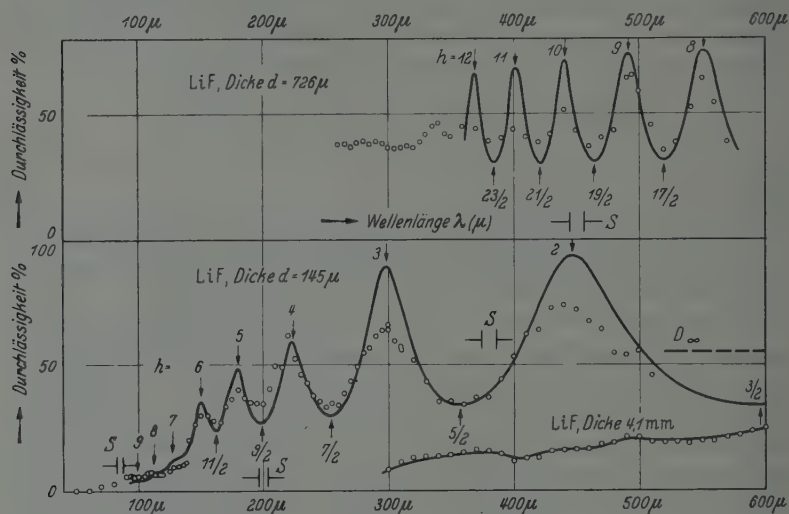


Fig. 1. Durchlässigkeit von LiF der Dicke 145  $\mu$ , 726  $\mu$  und 4,1 mm im Wellenlängenbereich von 70 bis 600  $\mu$

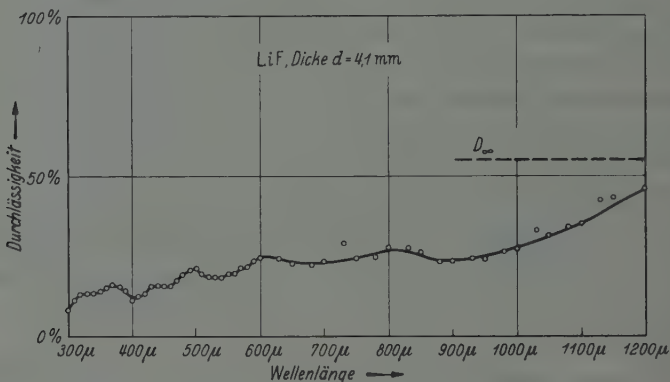


Fig. 2. Durchlässigkeit von 4,1 mm LiF im Wellenlängenbereich von 300 bis 1200  $\mu$

Das wird in Fig. 1 bei den Proben 145 und 726  $\mu$  durch die ausgezogenen Kurven wiedergegeben. Zum Vergleich sind die spektralen Spaltbreiten mit eingezeichnet, welche in erster Linie für die Verflachung der Interferenzen verantwortlich sind. Außerdem aber befanden sich die LiF-Proben bei der Messung am Austrittsspalt des Spektrometers, also nicht im Parallelstrahlengang, was eine gewisse Verletzung einer der Voraussetzungen zur Gültigkeit der Formeln (1) und (2) bedeutet. Die trotzdem

ersichtlich gute Übereinstimmung des Verlaufs der Meßpunkte mit der glatten Kurve in Fig. 1 spricht dafür, daß diese Verletzung offenbar nicht sehr einschneidend war.

In Fig. 3 ist durch Mittelung der Meßwerte ein Brechungsindex von  $n = 3,067$  für den Bereich von 100 bis 600  $\mu$  angebbar. Die Streuung gestattet, die 4. Dezimale noch mit anzugeben. Da aber der prozentische Fehler der Dicke  $d$  linear in den prozentischen Fehler von  $n$  eingeht\*, dürfte bereits die 3. Dezimale mit drei Einheiten unsicher sein, so daß für  $\lambda \geq 100 \mu$  gilt:  $n_{\text{LiF}} = 3,07 \pm 0,03$ .

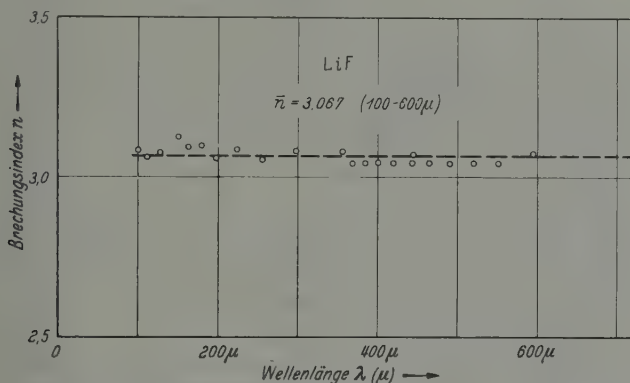


Fig. 3. Brechungsindex  $n$  von LiF im Wellenlängenbereich von 100 bis 600  $\mu$

Aus dem Verlauf des Extinktionskoeffizienten  $k$  (Fig. 4) ist zu sehen, daß auch beim LiF kein glatter Abfall von der Kristalleigenschwingung (bei etwa 32  $\mu$ ) nach langen Wellen zu auftritt. Vielmehr scheinen hier mindestens zwei weitere Resonanzstellen vorzuliegen, die bei etwa 110 und 900  $\mu$  einzusetzen wären. Auch tritt der kürzerwellige Haltepunkt nicht bei der doppelten Wellenlänge auf, die der Grund-Eigenschwingung entspricht, wie dies nach den Ergebnissen am NaCl und KCl zu erwarten gewesen wäre.

Die Streuung der Meßwerte nimmt nach längeren Wellen natürlich zu, so daß die  $k$ -Werte z.B. bei 1000  $\mu$  um etwa  $\pm 15\%$  unsicher sind. Es fällt dadurch schwer, eine genauere Festlegung der zweiten Resonanzstelle durchzuführen. Die mit einem Dreieck markierten Meßpunkte stammen aus Durchlässigkeitsmessungen von McCUBBIN und SINTON [2] an einer 1 mm-Probe und wurden mit obigem  $n$ -Wert von uns auf  $k$  umgerechnet\*\*. Der mit einem Quadrat markierte Meßpunkt schließlich

\* Eine gewisse Unsicherheit der hier einzusetzenden Dicke kommt wiederum durch die Divergenz der die Probe durchsetzenden Strahlung hinzu.

\*\* Im Bereich von 220 bis 360  $\mu$  liegen noch einige  $k$ -Meßwerte von KOCH [Ann. Physik **33**, 335 (1938)] am LiF vor, die ebenfalls befriedigend mit den vorliegenden Werten übereinstimmen.

wurde aus einer Messung im Spektrum 0. Ordnung des ECHELETTE-Gitters  $1250\mu$  gewonnen bei zusätzlicher Filterung durch ein ECHELETTE-Vorzerlegungsgitter von  $1000\mu$  Gitterkonstante\*. Diese Methodik filtert allerdings nur relativ breite Spektralgebiete aus. So reicht in diesem Falle, bei Annahme eines  $\lambda^{-4}$ -Gesetzes der Strahlenquelle, der ausgeblendete Spektralbereich im wesentlichen von  $800$  bis  $1600\mu$  mit

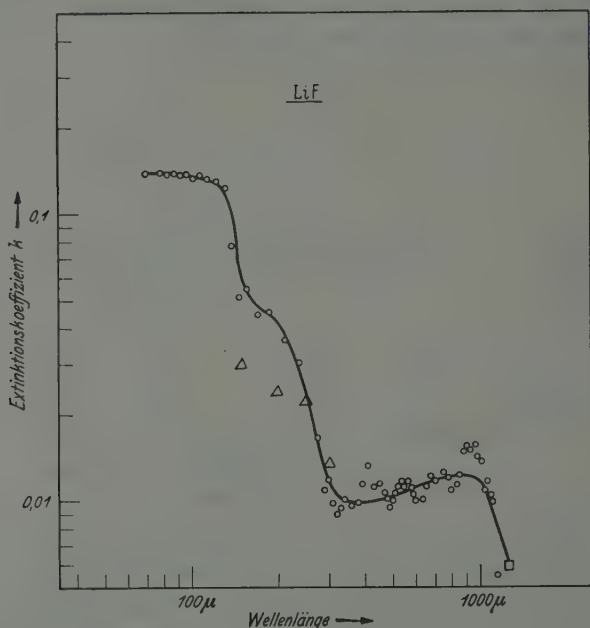


Fig. 4. Extinktionskoeffizient  $k$  von LiF im Wellenlängenbereich von  $70$  bis  $1100\mu$

einem Maximum bei  $1050\mu$  und einem Schwerpunkt bei  $1250\mu$ . Die  $4,1$  mm-Platte LiF hat in diesem Bereich eine mittlere Durchlässigkeit von  $43\%$ . Während bei dieser Methodik die Werte der Durchlässigkeit ziemlich genau gemessen werden können, bleibt hier eine Unsicherheit in der Zuordnung zu einer Wellenlänge. Der mit einem Quadrat eingezeichnete  $k$ -Wert kann also nur als Anhaltspunkt für den längstwelligen  $k$ -Verlauf angesehen werden.

### Literatur

- [1] CARTWRIGHT, C. H., u. M. CZERNY: Z. Physik **85**, 269 (1933); **90**, 457 (1934). —
- [2] McCUBBIN jr., T. K., and W. M. SINTON: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 537 (1950). —
- [3] GENZEL, L., u. W. ECKHARDT: Z. Physik **139**, 578, 592 (1954).

\* Vgl. die Darstellung des spektralen Verlaufs der 0. Ordnung in Fig. 2 der Arbeit [3].

# Über das unterschiedliche Verhalten von F-Zentren in Kristallen von natürlichem Steinsalz und von synthetischem NaCl\*

Von

PETER PRINGSHEIM\*\*, \*\*\*

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 9. September 1955)

In natürlichem Steinsalz werden F-Zentren durch Röntgenbestrahlung bei Zimmertemperatur wesentlich langsamer gebildet als in aus der Schmelze bereiteten NaCl-Kristallen. Dagegen sind die F-Zentren im Steinsalz wesentlich stabiler gegen Ausbleichen mit F-Licht oder durch Erwärmung. Erhitzung auf mehr als 700°C zerstört diese Eigenschaften der Steinsalz-Kristalle.

NaCl-Kristalle die von der Firma Harshaw in Cleveland, Ohio, aus der Schmelze gezogen waren und Proben von einem sehr klaren großen natürlichen Steinsalz-Kristall (im folgenden mit H bzw. St bezeichnet) wurden bezüglich ihrer Verfärbbarkeit durch Röntgenstrahlen miteinander verglichen. Die etwa 0,7 mm dicken Spaltstücke befanden sich zur Bestrahlung in immer gleicher Stellung in einer Entfernung von 3 cm vor dem Beryllium-Fenster eines mit konstanter Spannung und Stromstärke (50 kV und 45 mA) betriebenen Röntgenrohres mit Wo-Antikathode, so daß die Expositionszeiten als Maß für die eingestrahlte Energie dienen können. Zum ausbleichen der F-Zentren wurden die Kristalle entweder in einem elektrischen Ofen auf höhere Temperaturen erhitzt oder der durch ein Blauglas gefilterten Strahlung einer Hg-Bogenlampe ausgesetzt, und zwar wurden die zu vergleichenden Proben stets gleichzeitig erwärmt oder belichtet, so daß auch hier die Ergebnisse quantitativ vergleichbar waren. Die Röntgenbestrahlung, die Ausbleichung durch „F-Licht“ und die Aufnahmen der Absorptionsspektren erfolgten stets bei Zimmertemperatur. Für die letzteren diente ein BECKMAN-Spektrophotometer mit einem Meßbereich von 1000 bis 207 m $\mu$ . Im ganzen wurden je 30 Spaltstücke von H- und St-Kristallen unter verschiedenen Bedingungen untersucht, so daß sich regelmäßig wiederholende Verschiedenheiten im Verhalten der beiden Typen nicht als zufällige Schwankungen erklären lassen. Die Ergebnisse der photometrischen Messungen werden als Extinktion  $E = \lg I_0/I$  und nicht als

\* M. CZERNY zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Die experimentellen Beobachtungen wurden vor mehreren Jahren im Laboratorium der Chemistry Division des Argonne National Laboratory in Chicago durchgeführt.

\*\*\* Anschrift: Antwerpen, 164 Van Ryswyck Laan.

Absorptionskoeffizienten mitgeteilt, weil die Verfärbung im Inneren der Kristalle nicht homogen ist, sondern wegen der geringen Härte eines Teiles der Röntgenstrahlen von der Einfallsebene weg schnell abnimmt.

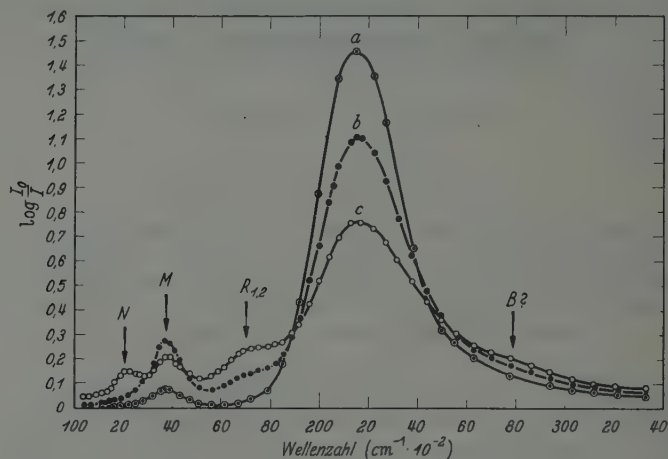


Fig. 1. Stabilität der F-Bande in einem photochemisch verfärbten St-Kristall. *a* Absorptionsspektrum nach 12 min Röntgenstrahlen; *b* Absorptionsspektrum nach 5 min F-Licht; *c* Absorptionsspektrum nach 25 min F-Licht

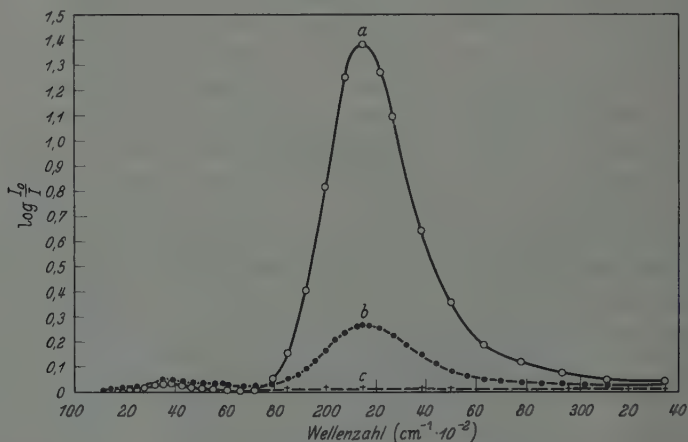


Fig. 2. Stabilität der F-Bande in einem photochemisch verfärbten H-Kristall. *a* Absorptionsspektrum nach 2 min Röntgenstrahlen; *b* Absorptionsspektrum nach 5 min F-Licht; *c* Absorptionsspektrum nach 25 min F-Licht

Schon im Absorptionsspektrum der unbestrahlten Kristalle zeigt sich ein merklicher Unterschied zwischen den beiden Kristalltypen, indem in den H-Kristallen die Absorption unterhalb von 220  $m\mu$  viel schneller ansteigt und bei 207  $m\mu$  bereits das 40fache des bei 220  $m\mu$  beobachteten



Wertes beträgt, während der Anstieg im gleichen Wellenlängenbereich für St-Kristalle nur 15 % betrug\*.

Nach Behandlung mit gleichen Röntgendosen, z. B. einer Bestrahlungsdauer von 3 min, betrug die Stärke der F-Bande im St-Kristall nur ungefähr ein Drittel von der im H-Kristall. Durch Erhöhung der Expositionszeit auf das Vierfache (12 min) wurde die Extinktion in der Bandenmitte im St ungefähr ebenso intensiv wie im H nach 3 min. Dabei war die Wellenlänge des Bandenmaximums und die Halbwertbreite der Bande in beiden Kristalltypen innerhalb der Meßgenauigkeit die gleiche. Nach einer Expositionszeit von mehreren Stunden wurden auch St-Platten in der Mitte der F-Bande völlig undurchlässig mit einer Extinktion  $E > 3$ .

Werden F-Zentrenhaltige H- und St-Kristalle mit F-Licht von gleicher Intensität und Dauer bestrahlt, so wird die F-Bande in H relativ viel mehr geschwächt als in St. Und zwar gilt das sowohl für Kristalle, die infolge entsprechender Wahl der Röntgenbestrahlungsdauern angenähert gleiche Extinktion in der F-Bande aufweisen (Fig. 1 und 2), als für Kristalle, deren F-Banden nach Röntgenbestrahlung gleicher Dauer wesentlich verschiedene Stärke haben (Fig. 3). Zahlenmäßige Beispiele finden sich in Tabelle 1.

Fig. 2 zeigt ferner, daß beinahe die gesamte Abnahme der durch die F-Bande begrenzten Fläche im H-Kristall von echter Ausbleichung

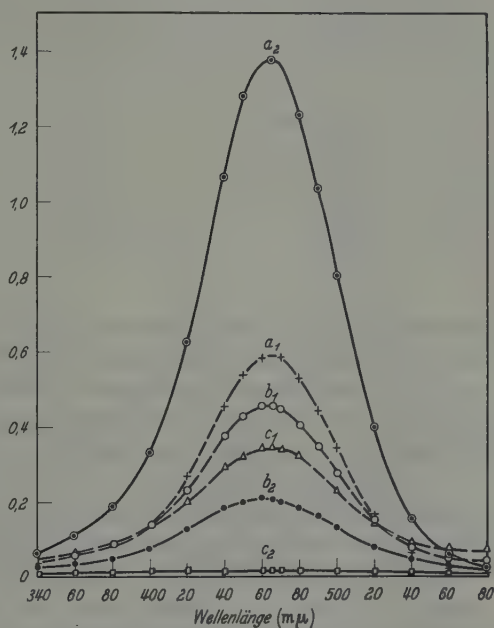


Fig. 3. Ausbleichung mit F-Licht eines St- und eines H-Kristalls nach Röntgenbestrahlung von gleicher Dauer. St  $a_1$ , H  $a_2$  F-Bande nach 3 min Röntgenstrahlen; St  $b_1$ , H  $b_2$  F-Bande nach 5 min F-Licht; St  $c_1$ , H  $c_2$  F-Bande nach 25 min F-Licht

\* Dieser Unterschied mag durch verschiedene Reinheitsgrade oder durch Ungleichheit in der Gitterfehlordnung verursacht sein. Er braucht nicht charakteristisch für alle synthetischen und natürlichen Kristalle zu sein. Nach MOLNAR (unveröffentlichte Diss. M.I.T. 1941) waren die von ihm untersuchten natürlichen Steinsalzproben schon im Bereich oberhalb 240 mμ weniger durchlässig als die von ihm nach der Kyropoulos-Methode erzeugten Kristalle.

Tabelle 1. *Stabilität der F-Bande in NaCl-Kristallen von Harshaw und in Steinsalz gegen Ausbleichung mit F-Licht*

Kristall Nr.	Vorbehandlung	X-Strahldauer (min)	F-Anfangsintensität ( $\log I_0/I$ )	Ausbleichdauer (min)	Prozentualer Verlust von F-Intensität
225 St	—	3	0,59	5	22%
227 St	—	12	1,45	5	24%
				25	47,5%
226 H	—	3	1,27	5	81%
233 St	16 Std 730° C	3	0,79	5	86%
231 H	—	3	1,39	5	81%
				25	>99%
235 H	16 Std 730° C	3	1,22	5	89%
238 St	1 Std 190° C	8	0,91	5	22%
239 St	30 min 72° C	5	0,75	1	11%
242 H	30 min 72° C	2	0,57	1	49%

herrührt, wahrscheinlich verursacht durch die Wiedervereinigung von aus F-Zentren befreiten Elektronen mit V-Zentren. Dagegen wird in Fig. 1 die Intensitätsabnahme in der F-Bande zum größten Teil kompensiert durch eine Intensitätszunahme in anderen Teilen des Spektrums, vor allem in den langwelligen Banden M,  $R_1$ ,  $R_2$  und N und dieser Prozeß entspricht Elektronenübergängen von F-Zentren nach anderen Elektron-Überschußzentren: M-Zentren, R-Zentren usw., wie sie von SEITZ modellmäßig gedeutet wurden<sup>1</sup>. In dieser Beziehung verhalten sich die photochemisch verfärbten St-Kristalle beinahe wie sonst additiv verfärbte Kristalle. Allerdings lassen sich auch in photochemisch verfärbten H-Kristallen durch Einstrahlung von F-Licht M- und R-Banden erzeugen<sup>2</sup>; damit diese beträchtliche Stärke erreichen, muß aber die F-Bande vor Beginn des Ausbleichens eine sehr viel größere Intensität besitzen als in Fig. 2 der vorliegenden Arbeit.

In Fig. 1 ist die Abnahme der F-Bande nicht nur von dem Anwachsen der langwelligen Banden begleitet, sondern gleichzeitig nimmt die Absorption auf dem kurzwelligen Ast der F-Bande selbst deutlich zu, wie das auch bei anderen Alkalihalogeniden (KCl, KBr, LiF) wiederholt beobachtet wurde<sup>2</sup>. Es mag sich dabei um eine Überlagerung der PETROFFSchen Bande B handeln, für die bisher noch keine Deutung gegeben wurde<sup>3</sup>. Sicher handelt es sich nicht um eine bloße Vermehrung

<sup>1</sup> SEITZ, F.: Rev. Mod. Phys. **26**, 7 (1954), im folgenden als SEITZ II zitiert.

<sup>2</sup> Zum Beispiel CASLER, PRINGSHEIM u. YUSTER: J. Chem. Phys. **18**, 1564 (1950), Fig. 3.

<sup>3</sup> PETROFF, S.: Z. Physik **127**, 443 (1950); SEITZ II, 16.

der stets auf der kurzwelligen Seite der F-Bande vorhandenen Absorption, falls die für diese von GURNEY und MOTT gegebene Deutung korrekt ist und sie von Übergängen aus dem Grundzustand der F-Zentren in höhere Schwingungsniveaus ihres erregten Zustandes herrührt. Denn es ist kein Grund einzusehen, warum mit abnehmender Konzentration der F-Zentren die Wahrscheinlichkeit von Übergängen in höhere Schwingungsniveaus zunehmen sollte.

Wird die F-Bande von bei Zimmertemperatur photochemisch verfärbten Kristallen durch Erwärmung ganz oder teilweise ausgebleicht, so entstehen in keinem der beiden Kristalltypen andere Farbzentren (etwa M- oder R-Zentren), aber auch unter diesen Bedingungen erweisen sich die F-Zentren in St als bedeutend stabiler als die in H. So nimmt z. B. in Fig. 4 nach Erwärmung auf 72°C während 30 min die F-Bande im H-Kristall um 50% ab, während die entsprechende Abnahme im St-Kristall nur 2% beträgt. Erwärmung von bei Zimmertemperatur verfärbten Kristallen auf

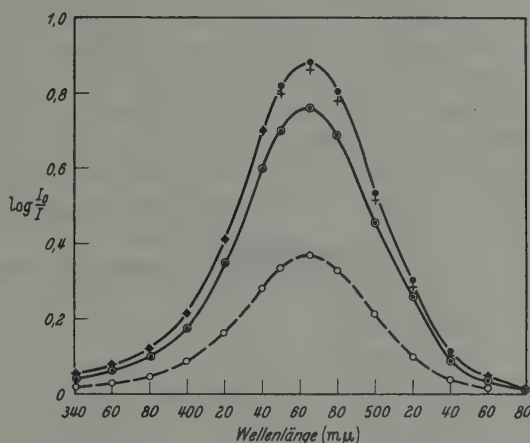


Fig. 4. Ausbleichung der F-Bande eines St- und eines H-Kristalles durch Erwärmung auf 72°C. ●—●—● St nach 5 min Röntgenstrahlen; +++ St nach 30 min auf 72°C; ●—●—● H nach 1,5 min Röntgenstrahlen; o—o—o H nach 30 min auf 72°C

200°C stellt für beide Typen praktisch den Anfangszustand (vor Bestrahlung mit Röntgenlicht) wieder her, und erneute Röntgenbestrahlung von gleicher Dauer wie die vorangehende, ruft dieselbe Verfärbung hervor (Tabelle 1). Dagegen wird das Verhalten der St-Kristalle durch eine mehrstündige Erwärmung auf Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes (über 700°C) grundlegend verändert. Wenn nach einer derartigen Erwärmung die NaCl-Kristalle den Röntgenstrahlen ausgesetzt werden, zeigt sich die Geschwindigkeit der F-Zentrenbildung in den St-Proben wesentlich beschleunigt, in den H-Proben eher etwas verringert. Vor allem aber haben die nun in den St-Kristallen gebildeten F-Zentren ihre erhöhte Stabilität vollkommen verloren. Wie in Fig. 5 ersichtlich, werden sie ebenso leicht ausgebleicht, wie die F-Zentren in den H-Proben. In den Kurvenfamilien der Fig. 5 sind die Zeitunterschiede von einer Kurve zur folgenden viel kleiner als in Fig. 1 und 2, um zu zeigen, daß auch wenn die F-Zentrenkonzentration erst um geringe

Beträge abgenommen hat, diese Abnahme durch „echtes Ausbleichen“ verursacht wird und nicht durch Überführung der F-Zentren in M- oder

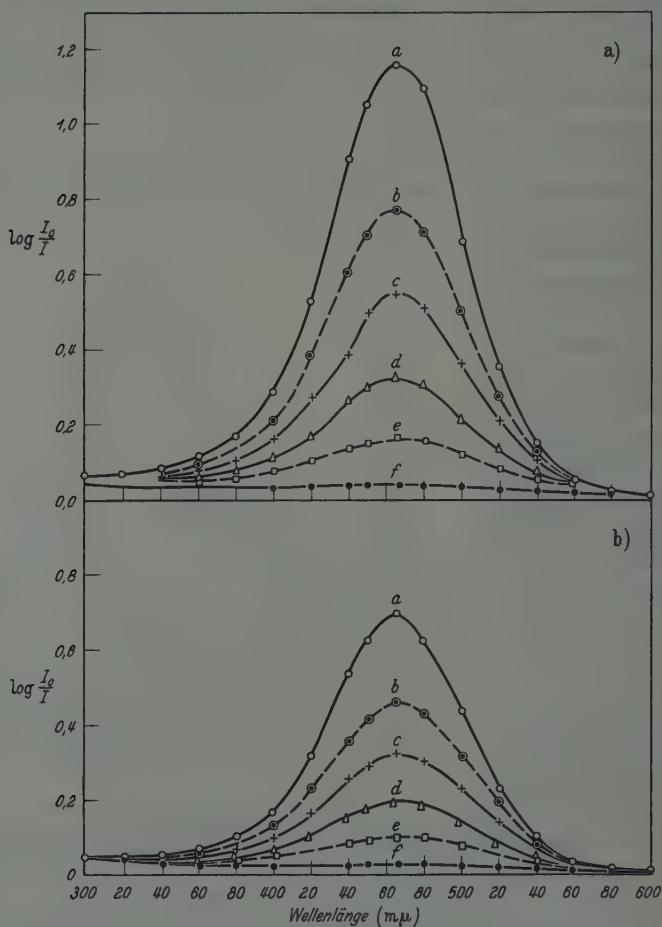


Fig. 5. Ausbleichung durch F-Licht von vor der Röntgenbestrahlung während 16 Std auf 714° C erwärmten Kristallen

	a H-Kristall	b St-Kristall
a Röntgenstrahlen	5 min	2 min
b F-Licht	15 sec	15 sec
c F-Licht	30 sec	30 sec
d F-Licht	1 min	1 min
e F-Licht	2 min	2 min
f F-Licht	5 min	5 min

R-Zentren. Augenscheinlich erzeugt die Hitzebehandlung in den St-Proben die Konfiguration von Gitterdefekten, die bei Röntgenbestrahlung zur Bildung von wenig stabilen V-Zentren führt und die

in den (ursprünglich bei hoher Temperatur gezüchteten) H-Kristallen stets vorhanden ist.

Als diese Untersuchungen begonnen wurden, war die Meinung noch vielfach verbreitet, daß die für die Bildung von F-Zentren notwendigen negativen Ionenlücken (SCHOTTKY-Defekte) in den Kristallen bereits vor der Bestrahlung vorhanden sind, und daß, da die Gleichgewichtskonzentration von SCHOTTKY-Defekten bei Zimmertemperatur nur etwa  $10^6/\text{cm}^3$  beträgt, während  $10^{18}/\text{cm}^3$  dem Gleichgewicht nahe dem Schmelzpunkt entspricht<sup>4</sup>, die oft beobachteten hohen Konzentrationen von F-Zentren in Alkalihalogeniden bei Zimmertemperatur durch Einfrieren eines bei der Bildung des Kristalles vorhandenen Gleichgewichtszustandes zu erklären sei. Diese Hypothese ist auf Grund verschiedener Überlegungen nicht mehr aufrecht zu halten; ja freie negative Ionenlücken scheinen in Alkalihalogenidkristallen bei Zimmertemperatur in optisch meßbaren Konzentrationen, d.h. in Konzentrationen  $\geq 10^{15}/\text{cm}^3$  überhaupt nicht vorzukommen\*. Vielmehr werden die Ionenlücken erst durch die ionisierenden Strahlen (z.B. Röntgenstrahlen) im Inneren des Kristalls frei gemacht\*\*.

Auch die im vorangehenden beschriebenen Versuche waren schon genügend, um die „eingefrorene Gleichgewichtshypothese“ zu widerlegen. Der natürliche Steinsalzblock ist durch langsames Auskristallisieren aus wäßriger Lösung entstanden und wohl im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur, die sicher weit unter dem Schmelzpunkt des Salzes liegt. Der Unterschied in der Verfärbbarkeit von St- und H-Kristallen ist viel zu klein um dem Unterschied in den Kristallbildungstemperaturen zu entsprechen. Zudem handelt es sich nur um einen Unterschied im Tempo der Farbzentrenbildung; nach mehrstündiger Bestrahlung mit Röntgenlicht wurden auch im St F-Zentrenkonzentrationen  $> 10^{18}/\text{cm}^3$  erhalten.

Die geringere Bildungsgeschwindigkeit der F-Zentren im St kann zweierlei Gründe haben. Entweder die Lückenpaare werden durch die Röntgenstrahlen mit geringerem Nutzeffekt von den Dislokationen losgelöst; oder die in der Bildung begriffenen F-Zentren haben eine größere Neigung zur Wiedervereinigung mit in der Bildung begriffenen V-Zentren, weil die Bildung stabiler V-Zentren erschwert ist. Die erste Annahme gewährt keine Erklärung für die so viel größere Stabilität der einmal gebildeten F-Zentren. Dagegen muß jedem photochemisch erzeugten F-Zentrum im Kristall ein V-Zentrum entsprechen, und wie bekannt, ist die scheinbare Stabilität der F-Zentren wesentlich bedingt

\* Das gilt zum wenigsten für die Halogenide (Bromide und Jodide), deren  $\alpha$ -Banden im ohne Vakuumoptik zugänglichen u. v. liegen.

\*\* Nach SEITZ II, 10 werden sie von Dislokationen weggedampft.

<sup>4</sup> SEITZ II, 5.



durch die Stabilität der zugehörigen V-Zentren, deren im Spektrum photochemisch verfärbter Alkalihalogenide meist drei bis fünf beobachtet worden sind<sup>5</sup>. V-Zentren größerer Stabilität erfordern zu ihrer Bildung auch einer größeren Aktivierungswärme; steht bei tieferen Temperaturen diese nicht zur Verfügung, so bilden sich vorwiegend relativ instabile V-Zentren, die bei Erwärmung zusammen mit einem Teil der F-Zentren verschwinden.

Es muß also wohl angenommen werden, daß sich in den St-Kristallen mit Vorliebe V-Zentren großer Stabilität ausbilden, und daß es zu ihrer Erzeugung einer höheren Aktivierungsenergie bedarf, so daß sie sich langsamer ausbilden als die V-Zentren in H-Kristallen. Allerdings haben sich im Ultraviolett soweit es sich mit dem BECKMAN-Spektrophotometer verfolgen läßt, keine merklichen Unterschiede zwischen den V-Banden der beiden Kristalltypen erkennen lassen. Doch wird bei Zimmertemperatur im photochemisch verfärbten NaCl hauptsächlich die  $V_3$ -Bande beobachtet mit ihrem Maximum bei etwa 210 m $\mu$ , d.h. ganz an der Grenze unseres Meßbereiches. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß weitere noch stabilere V-Zentren des NaCl mit Absorptionsbanden im Vakuum U. v. existieren.

---

<sup>5</sup> CASLER, PRINGSHEIM u. YUSTER: Chem. Phys. 18, 1564 (1950).

Aus dem Theoretisch-Physikalischen Institut der Universität Jena

## **Zur Theorie der Elementarteilchen. III\***

### **Quantenfeldtheorie für ausgedehnte Nukleonen\*\***

Von

GERHARD HEBER

*(Eingegangen am 14. September 1955)*

Es wird versucht, eine nichtlineare, nichtrelativistische Feldtheorie so zu quantisieren, daß sie ausgedehnte (oder nicht scharf lokalisierbare, punktförmige) Elementarteilchen enthalten kann. Die vorgelegte Methode hat Beziehungen zur Gitterraumquantisierung und zu nichtlokalen Feldtheorien. Die SCHRÖDINGER-Gleichungen für 1 und 2 Teilchen werden Differenzengleichungen, die linearen Integralgleichungen entsprechen. Das in den beiden ersten Veröffentlichungen dieser Reihe vorgeschlagene klassisch-feldtheoretische Modell des Nukleons hat in dieser Quantenfeldtheorie einen bestimmten Platz.

### **§ 1. Einführung**

Kürzlich hat Verfasser ein singularitätenfreies Modell eines Nukleons vorgeschlagen, in welchem das Nukleon durch ein nichtlineares, klassisches Materiefeld beschrieben wird [3, 4]. Die Nichtlinearität ist so beschaffen, daß teilchenartige Zustände auftreten, wobei es sich wesentlich um ausgedehnte Teilchen handelt. Quantisiert man dieses Feld nach dem kanonischen Verfahren, so verschwinden die Vorzüge des Systemes und es treten die üblichen Divergenzschwierigkeiten auf.

Verfasser versucht deshalb hier die Frage zu beantworten, ob man das gleiche System so quantisieren kann, daß die klassisch vorhandenen Vorzüge auch in der Quantentheorie erhalten bleiben, ohne daß diese Quantentheorie in anderer Hinsicht unannehmbare Züge erhält. Diese Frage läuft auf die weitere hinaus, ob es möglich ist, eine Quantenfeldtheorie für ausgedehnte Teilchen zu entwickeln.

Verfasser glaubt, diese Frage im Rahmen einer nichtrelativistischen Theorie bejahen zu können. Allerdings muß man zwei wesentliche Abschwächungen an den kanonischen Quantisierungsregeln vornehmen, um Platz für ausgedehnte Teilchen zu schaffen:

1. Die DIRACsche  $\delta$ -Funktion in den gleichzeitigen Vertauschungsregeln muß durch eine reguläre Funktion ersetzt werden.
2. Gewisse Freiheitsgrade des Systems, die später genauer erläutert werden, sind zu unterdrücken.

\* Die Teile I und II dieser Reihe erschienen in den Annalen der Physik [3, 4].

\*\* Professor Dr. F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.

Die Notwendigkeit dieser beiden Abänderungen kann man sich ohne Rechnung durch folgende Überlegungen plausibel machen: Die Abhängigkeit des Feldoperators  $\psi$  vom Ortsvektor  $r$  kann in bekannter Weise mittels Entwicklung nach einem vollständigen Funktionensystem dargestellt werden. Unter den darstellbaren  $r$ -Abhängigkeiten von  $\psi$  befindet sich natürlich auch die  $\delta$ -Funktion. Will man die übliche physikalische Interpretation von  $\psi^*\psi$  beibehalten ( $\psi^*\psi$  = Operator der Teilchendichte), so kann die  $\psi$ -Feldmaterie also (kurzzeitig)  $\delta$ -funktionsartig zusammengeballt auftreten, d.h. es liegen punktförmige Elementarteilchen vor.

Um ausgedehnte Elementarteilchen darstellen zu können, muß das Feld die besondere Eigenschaft besitzen, keinen Augenblick  $\delta$ -funktionsartige  $r$ -Abhängigkeiten des  $\psi$ -Operators zuzulassen. Das wird z.B. sehr einfach erreicht, wenn man  $\psi$  nur nach einem geeigneten *unvollständigen* Funktionensystem entwickelt („Weglassen von Freiheitsgraden“). Mit einem unvollständigen Funktionensystem kann man aber die  $\delta$ -Funktions-Vertauschungsregel nicht erfüllen, also muß sie abgeändert werden\*\*.

Verfasser zieht dann einige Folgerungen aus den veränderten Quantisierungsregeln. Insbesondere zeigt sich, daß die Bewegungsgleichung für den  $\psi$ -Operator sowie die SCHRÖDINGER-Gleichungen für 1 und 2 Teilchen nichtlokale Züge erhalten. Ferner besteht eine enge Beziehung der hier vorgeschlagenen Quantisierungsregeln zu den Methoden der Gitterraumquantisierung.

Als konkrete Anwendungen werden das einzelne freie Nukleon und das Potential zwischen 2 Nukleonen diskutiert, wobei sich unter anderem zeigt, welchen Platz die oben erwähnten früheren Überlegungen des Verfassers in dieser quantisierten Theorie einnehmen.

Es möge betont werden, daß Verfasser durchaus nicht sicher ist, ob sich die hier vorgelegten Ansätze zu einer im üblichen Sinne relativistischen und auch sonst befriedigenden (z.B. kausalen) Quantentheorie eines nichtlinearen Feldes ausbauen lassen. Verfasser hält es aber ange-

---

\* Hier und in allen folgenden Formeln sind Integrale ohne Grenzen über ein hinreichend großes Normierungsvolumen  $V$  zu erstrecken.

\*\* *Anmerkung bei der Korrektur:* Diese Abänderungen erhalten nach Ansicht des Verf. besondere Bedeutung, nachdem man soeben bemerkt hat, daß wahrscheinlich keine Feldtheorie mit nichtlinearen Termen ohne genügend starke Abschneidevorschriften vernünftig durchgeführt werden kann (siehe [7] und den Vortrag Professor HEISENBERGS zum Physikertag Wiesbaden 1955): Abschneiden heißt ja stets Weglassen von Freiheitsgraden; mit dem verbleibenden unvollständigen Funktionensystem aber kann die  $\delta$ -Funktions-Vertauschungsregel nie erfüllt werden. Will man also eine Abschneidevorschrift organisch in die Quantisierungsregeln einbauen, so muß man die Vertauschungsregeln notwendig abändern!

sichts der tiefliegenden Schwierigkeiten der üblichen Quantentheorie nichtlinearer Felder für richtig, eine solche Möglichkeit einmal durchzudiskutieren, zumal Verfasser noch kein derartiger Versuch zur Kenntnis gekommen ist.

## § 2. Die HAMILTON-Funktion

Es ist beabsichtigt, das der HAMILTON-Funktion

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \int \psi^* \Delta \psi d^3r - \frac{g^2}{2} \iint \psi^* \psi(r) \psi^* \psi(r') G(r-r') d^3r d^3r' \left\{ \begin{array}{l} \text{mit } G(r) = \frac{1}{4\pi\kappa} \frac{e^{-\mu|r|}}{|r|} \end{array} \right\} \quad (1)^*$$

zugeordnete klassische Materiefeld zu quantisieren. In diesem § soll begründet werden, weshalb gerade dieses System betrachtet wird. — Der Grund ist einfach der, daß  $H$  gemäß (1) genau die HAMILTON-Funktion ist, welche in kürzlichen Veröffentlichungen des Verfassers [3, 4] und einer Arbeit von MEYER [12] diskutiert wurde. Man erkennt die Identität nach Einführung der FOURIER-Transformierten  $b_p$  in (1):

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_p b_p e^{ipr}$$

ergibt:

$$\left. \begin{aligned} H &= \frac{\hbar^2}{2M} \sum_p p^2 b_p^* b_p - \frac{g^2}{2V} \sum_{\mathfrak{f}} \frac{F^*(\mathfrak{f}) F(\mathfrak{f})}{\mu^2 + \mathfrak{f}^2}, \\ \text{mit } F(\mathfrak{f}) &= \sum_p b_p^* b_{p-\mathfrak{f}}; \quad G(r) = \frac{1}{V} \sum_{\mathfrak{f}} \frac{e^{i\mathfrak{f}r}}{\mu^2 + \mathfrak{f}^2}. \end{aligned} \right\} \quad (1a)$$

Dies ist genau identisch mit Formel (7) in I.

Auch die zugehörigen kanonischen Feldgleichungen entsprechen einander natürlich vollständig; sie lauten entweder

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta - g^2 \int \psi^* \psi(r') G(r-r') d^3r' \right] \psi(r) \quad (2)$$

oder

$$i\hbar \frac{\partial b_p}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2M} p^2 b_p - \frac{g^2}{V} \sum_{\mathfrak{f}} \frac{F(\mathfrak{f})}{\mu^2 + \mathfrak{f}^2} b_{p+\mathfrak{f}}. \quad (2a)$$

Aus (2a) erhält man mit dem Separationsansatz

$b_p(t) = b_p(0) e^{i\frac{K}{\hbar}t}$  die zeitfreie Gleichung:

$$\left( \frac{\hbar^2}{2M} p^2 + K \right) b_p = \frac{g^2}{V} \sum_{\mathfrak{f}} \frac{F(\mathfrak{f})}{\mu^2 + \mathfrak{f}^2} b_{p+\mathfrak{f}}, \quad (2b)$$

die identisch ist mit der damaligen Gl. (9) in I.

Die bemerkenswerte Eigenschaft dieses Systems besteht ja darin, daß es stationäre, teilchenartige Zustände besitzt, wie früher [3, 4], [12] gezeigt wurde. Diese Lösungen sind stabile Wellenpakete, die nur in einer Umgebung ihres Zentrums der linearen Ausdehnung  $\mu^{-1}$  (größenordnungsmäßig) von Null verschieden sind. Interpretiert man  $G$  als das YUKAWA-Potential skalarer, reeller  $\pi$ -Mesonen, so erhält man die Möglichkeit, im Rahmen dieser klassischen Feldtheorie der Materie ein klassisches Modell des idealisierten Nukleons aufzubauen, welches frei von Singularitäten ist. Ein solches Modell ist aber natürlich nicht völlig befriedigend, vor allem weil es nicht quantisiert ist. Man sollte also versuchen, das Modell zu quantisieren, was im folgenden geschehen wird.

### § 3. Kanonische Quantisierung

Ein ganz ähnliches System ist z. B. von BECKER und LEIBFRIED [1] sehr übersichtlich nach dem kanonischen Schema quantisiert worden. (Es bestehen folgende Unterschiede: Bei BL. ist  $\mu=0$  und das Vorzeichen des Selbstpotentials umgekehrt, da an die COULOMBSche Selbstwechselwirkung des Materiefeldes gedacht ist. Ferner wird bei BL. im Selbstwechselwirkungsglied von  $H$  die Reihenfolge  $\psi^*\psi^*\psi\psi$  statt der unseren  $\psi^*\psi\psi^*\psi$  benutzt. Der Unterschied besteht in einer divergenten Größe, die die Bedeutung der Selbstenergie eines Teilchens hat. Wir werden die zweite Reihenfolge benutzen, da ja gerade die Beseitigung dieser Divergenz eines unserer Ziele ist.)

Natürlich kann man die BL.-Methode ohne weiteres auf unseren Fall übertragen; man braucht praktisch nichts neu zu rechnen. Leider aber gehen bei einem solchen Vorgehen die Vorzüge der klassischen HAMILTON-Funktion verloren; es gibt nach der Quantisierung keine teilchenartigen Züge des Systems im obigen Sinne mehr, sondern die quantisierte Theorie entspricht streng punktförmigen Teilchen.

Die letztgenannte Tatsache kann recht einfach aus den kanonischen Vertauschungsregeln geschlossen werden. Diese lauten bekanntlich:

$$[\psi(r), \psi^*(r')] = \delta(r - r'); \quad [\psi, \psi] = [\psi^*, \psi^*] = 0. \quad (3)$$

Auf Grund dieser Vertauschungsregeln hat der Operator der Teilchenzahl des Systems,  $N = \int \psi^*\psi(r) d^3r$ , alle positiven ganzen Zahlen zu Eigenwerten. In unserem endlichen Volumen  $V$  können also beliebig viele Teilchen sitzen, ja mehr noch: In jedem beliebig kleinen Volumen  $v$  können sich beliebig viele Teilchen befinden. Denn auch der Operator  $N_v = \int_v \psi^*\psi(r) d^3r$  hat dieselben Eigenwerte, ganz gleich, wie klein das Integrationsvolumen  $v$  gewählt wird\*.

\* Natürlich ist  $N_v$  keine Konstante der Bewegung, aber das ist für den Augenblick nicht wesentlich.



[Der Beweis hierfür liegt darin, daß gilt:

$$N_v \begin{pmatrix} \psi^*(\mathbf{r}) \\ \psi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \Phi_n = n_v \begin{pmatrix} \psi^*(\mathbf{r}) \\ \psi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \Phi_n \pm \int_v \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \begin{pmatrix} \psi^*(\mathbf{r}') \\ \psi(\mathbf{r}') \end{pmatrix} d^3\mathbf{r}' \Phi_n$$

$$= (n_v \pm 1) \begin{pmatrix} \psi^*(\mathbf{r}) \\ \psi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \Phi_n; \quad (N_v \Phi_n = n_v \Phi_n);$$

sobald  $v$  den Punkt  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$  enthält.]

Man kann auch sagen:  $\left\{ \begin{array}{l} \psi^*(\mathbf{r}) \text{ erzeugt} \\ \psi(\mathbf{r}) \text{ vernichtet} \end{array} \right\}$  ein punktförmiges Teilchen am Orte  $\mathbf{r}$ .

Eine Quantisierung nach dem kanonischen Schema führt also automatisch auf punktförmige Elementarteilchen, deshalb möchte Verfasser versuchen, eine andere Regel zur Quantisierung obigen Systems anzugeben, die endlich ausgedehnte Teilchen nicht ausschließt.

Der Versuch, ein nichtlineares Materiefeld nicht nach dem kanonischen Formalismus zu quantisieren, scheint Verfasser auch im Hinblick auf die tiefliegenden Schwierigkeiten, mit denen die übliche Quantentheorie nichtlinearer Felder noch immer zu kämpfen hat [6, 9, 10, 7], nicht uninteressant. Es könnte ja sein, daß die bei der Begründung der kanonischen Quantisierung wesentlich benutzte Analogie zur Mechanik von Systemen mit endlich vielen Freiheitsgraden doch nicht so vollständig ist und die genannten Schwierigkeiten eben daher rühren. Man denke auch an die unangenehmen Selbstbeschleunigungseffekte, die sich anscheinend in Theorien mit punktförmigen Teilchen ohne zusätzliche Annahmen nicht vermeiden lassen [15, 19, 2].

Die Möglichkeiten, die man beim Abgehen vom kanonischen Quantisierungsprozeß hat, sind natürlich sehr vielfältig; es soll jedoch im folgenden versucht werden, möglichst eng an das übliche Verfahren anzuschließen.

#### § 4. Abgeänderte Feldquantisierung

##### Allgemeine Überlegungen

In diesem § soll vor allem diskutiert werden, was der Ersatz der  $\delta$ -Funktion in den Vertauschungsregeln (3) durch eine geeignete nicht-singuläre Funktion  $\zeta$  formal und physikalisch bedeutet. Es wird sich zeigen, daß diese einfachste Möglichkeit bereits dazu führen kann, daß unser Feld endlich ausgedehnte Teilchen enthält. — Unsere Vertauschungsregeln lauten also jetzt:

$$[\psi(\mathbf{r}), \psi^*(\mathbf{r}')] = \zeta(\mathbf{r}, \mathbf{r}'); \quad [\psi, \psi] = [\psi^*, \psi^*] = 0. \quad (4)$$

Die  $\delta$ -Funktion kann man bekanntlich symbolisch darstellen mit Hilfe eines vollständigen, in  $V$  orthonormierten Funktionensystemes  $\varphi_n(\mathbf{r})$ :

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_n \varphi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}').$$

In Anlehnung hieran stellen wir die Funktion  $\zeta$  aus (4) dar durch eine Summe über endlich viele Funktionen eines vollständigen, orthogonalen Systemes\*:

$$\zeta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{n=0}^{n_0} \varphi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}'). \quad (5)$$

Was für ein System das der  $\varphi_n$  sein solle, lassen wir im Augenblick noch völlig offen.

In der von uns offensichtlich benutzten SCHRÖDINGER-Darstellung ist mit (4) und (1) die Quantentheorie vollständig festgelegt (abgesehen von der Willkür in  $\zeta$  natürlich). Welche Eigenschaften hat diese quantisierte Feldtheorie?

Zunächst bemerke man, daß sich (4) mit (5) einfach erfüllen läßt, wenn man  $\psi$  nach dem System der  $\varphi_n$  entwickelt:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Die Vertauschungsregeln für die  $c_n$  lauten nämlich dann:

$$[c_n, c_{n'}^*] = \begin{cases} \delta_{n, n'} & \text{für } n \leq n_0 \\ 0 & \text{für } n > n_0 \end{cases}; \quad [c_n, c_{n'}] = [c_n^*, c_{n'}^*] = 0.$$

Man erhält also das sehr einfache Resultat:

Die Freiheitsgrade des Systems, die  $n \leq n_0$  entsprechen, sind genau wie im kanonischen Formalismus zu quantisieren; die anderen Freiheitsgrade aber bleiben unquantisiert.

Damit hat man die Möglichkeit, die unquantisierten Freiheitsgrade völlig zu unterdrücken, denn  $c$ -Zahlen kann man ja im Gegensatz zu Operatoren Null setzen. Tatsächlich werden wir später meist statt (6) die Entwicklung

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{n_0} c_n \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (6a)$$

benutzen. Der Übergang von  $\delta$  zu  $\zeta$  in (4) schafft also die Möglichkeit der Einführung einer Abschneidevorschrift oder die Möglichkeit des Weglassens gewisser Freiheitsgrade des Systems. Dabei haben wir zunächst noch völlig freie Hand, welche Freiheitsgrade wir unterdrücken

\* Man kann eventuell auch eine unendliche Mannigfaltigkeit der Funktionen des Systems für (5) auswählen; nur sollen die in (5) verwendeten  $\varphi_n$  kein vollständiges System bilden.

wollen. Man kann z.B. die hohen Impulse „abschneiden“, indem man für die  $\varphi_n$  in (6a) die Eigenfunktionen nicht zu großen Impulses auswählt\*; eine bestimmte Spezialisierung anderer Art wird weiter unten (§5) ausführlich erörtert.

Eine Andeutung dafür, daß eine Vertauschungsregel vom Typ (4) die Möglichkeit ausgedehnter Elementarteilchen enthält, sieht man schon beim Versuch, die Eigenwerte des Operators der Teilchenzahl  $N_v$  in einem Volumen  $v$  zu ermitteln. Mit  $N_v = \int_v \psi^* \psi(r) d^3r$ , dem HILBERT-Raumvektor  $\Phi_n [N_v \Phi_n = n_v \Phi_n]$  und (4) folgt:

$$N_v \begin{pmatrix} \psi^*(r) \\ \psi(r) \end{pmatrix} \Phi_n = n_v \begin{pmatrix} \psi^*(r) \\ \psi(r) \end{pmatrix} \Phi_n \pm \int_v \zeta(r, r') \begin{pmatrix} \psi^*(r') \\ \psi(r') \end{pmatrix} d^3r' \Phi_n.$$

Setzt man noch voraus, daß  $\zeta$  eine reelle Funktion sei, dann ist sie gemäß (5) auch symmetrisch [ $\zeta(r, r') = \zeta(r', r)$ ] und  $\zeta$  verhält sich gegenüber Funktionen vom Typ (6a) wie eine  $\delta$ -Funktion:

$$\int_V \zeta(r, r') \begin{pmatrix} \psi^*(r') \\ \psi(r') \end{pmatrix} d^3r' = \begin{pmatrix} \psi^*(r) \\ \psi(r) \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Formel (7) gilt aber nur dann, wenn wirklich über das ganze Normierungsvolumen  $V$  integriert wird. Nur dann also, wenn  $v = V$  ist, kann

$$N_v \begin{pmatrix} \psi^*(r) \\ \psi(r) \end{pmatrix} \Phi_n = (n_v \pm 1) \begin{pmatrix} \psi^*(r) \\ \psi(r) \end{pmatrix} \Phi_n^{**}.$$

geschlossen werden.  $\left\{ \begin{array}{l} \psi^*(r) \text{ erzeugt} \\ \psi(r) \text{ vernichtet} \end{array} \right\}$  also keineswegs mehr ein punktförmiges Teilchen am Orte  $r$ ! Wir werden später deutlicher sehen, daß es spezielle Fälle bezüglich  $\zeta$  gibt, in denen wirklich nur endliche Teilchen (präziser: Endlich ausgedehnte Klümpchen des  $\psi$ -Feldes) erzeugt bzw. vernichtet werden können.

Vor dem Eingehen auf spezielle Fälle sollen aber noch einige allgemeinere Probleme besprochen werden. Zum Beispiel ist zu beachten, daß die Größe

$$\mathcal{G} = \frac{\hbar}{2iM} \int (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{ grad } \psi^*) d^3r$$

nicht immer den Operator des Gesamtimpulses repräsentieren kann.  $\mathcal{G}$  kommutiert nämlich nur dann mit  $H$  gemäß (1), wenn  $\zeta(r, r')$  lediglich eine Funktion von  $r - r'$  ist. — Unten werden wir aber wesentlich mit

\* Das versteht man gewöhnlich unter „Abschneiden“.

\*\* Es gibt also auch mit (4) und (6a) nur ganze, keine halben usw. Elementarteilchen. Mit (4) und (6) dagegen würden „geteilte Elementarteilchen“ auftreten!

solchen Funktionen arbeiten, die von  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  und von  $\mathbf{r} + \mathbf{r}'$  abhängen. Wir werden dort sehen, daß die Quantisierung mit einer solchen  $\zeta$ -Funktion eine gewisse Beziehung zur Gitterraumquantisierung [18, 14, 13, 5] besitzt und es ist zu erwarten, daß in unserem Falle ähnlich wie bei SCHIFF ein von  $\mathcal{G}$  verschiedener Operator existiert, der mit  $H$  kommutiert und dem Gesamtimpuls zugeordnet werden kann.

Daß unsere Kommutatoren vom Typ (4) immer dann Konstante der Bewegung sind, wenn  $\zeta$  eine symmetrische Funktion ihrer 2 Argumente ist, kann man sehr leicht nachrechnen.

Unser Zustandsvektor  $\Phi$  soll natürlich wie in jeder SCHRÖDINGER-Darstellung gemäß

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = H \Phi(t) \quad (8)$$

von der Zeit abhängen. Deshalb erhält man die „Bewegungsgleichung“ irgendeines Operators  $F$  aus der allgemeinen Relation:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, F] + \frac{\partial F}{\partial t}.$$

Speziell ist also der Operator, welcher der zeitlichen Ableitung von  $\psi$  entspricht,  $d\psi/dt$ , gegeben durch:

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \frac{d\psi(\mathbf{r})}{dt} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \int \zeta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta' \psi(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' - \\ &- g^2 \iint G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \left[ \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \zeta(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) + \frac{\xi(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \xi(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')}{2} \right] \psi(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'' \\ &= \int \zeta(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta'' + V_{\text{eig}}(\mathbf{r}'') \right] \psi(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}'' - \\ &- \frac{g^2}{2} \iint G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \zeta(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \zeta(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \psi(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'', \\ \text{mit } V_{\text{eig}}(\mathbf{r}'') &= -g^2 \int G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Das Doppelintegral in der letzten Zeile von (9) ist ein Selbstenergieglied. Wenn man von ihm absieht, geht Gl. (9) im kanonischen Falle  $\zeta = \delta$  genau in die klassische Feldgleichung (2) über.

Bemerkenswert scheint Verfasser, daß es sich bei (9) um eine nicht-lokale Gleichung handelt, sobald  $\zeta \neq \delta$  ist, wodurch wiederum zum Ausdruck gebracht wird, daß diese Theorie ausgedehnte Elementarteilchen enthalten kann. Die Vertauschungsfunktion  $\zeta$  spielt hier die Rolle der Strukturfunktion in der Nichtlokalität. Man beachte, daß in (9) nicht nur die Wechselwirkung nichtlokal ist, sondern auch der Term der kinetischen Energie. Unsere Theorie wäre also auch schon im Falle  $g=0$  nichtlokal, was ein wesentlicher Unterschied zur Theorie von KRISTENSEN und MØLLER [8] z.B. ist. Bei der Bewertung dieses Unterschieds bedenke man jedoch, daß es den Fall  $g=0$  in der Natur ja nicht gibt;

unsere Gl. (9) würde bedeuten, daß auch das hypothetische nackte Teilchen schon ausgedehnt ist.

Beim Übergang von der SCHRÖDINGER- zur HEISENBERG-Darstellung würde natürlich Gl. (9) die Feldgleichung werden, doch ziehen wir es vor, im SCHRÖDINGER-Bild zu bleiben.

## § 5. Abgeänderte Feldquantisierung

### Spezieller Fall

Es soll jetzt gezeigt werden, daß man bei spezieller Wahl der Vertauschungsfunktion  $\xi$  tatsächlich Lösungen erhält, die dem früher diskutierten klassischen Nukleonenmodell [3, 4], [12] weitgehend entsprechen. Und zwar sollen die Funktionen  $\varphi_n$  aus (5) und (6a) die folgenden Eigenschaften besitzen: Man denke sich im endlichen Volumen  $V$  eine endliche Zahl von Punkten  $\mathfrak{R}_n (n=0, 1, 2, \dots, n_0)$  ausgezeichnet, etwa so, daß diese Punkte ein einfach-kubisches Gitter oder auch eine dichteste Kugelpackung bilden. (Der Abstand  $D$  nächster Nachbarn soll von der Größenordnung  $10^{-13}$  cm sein, doch wird diese Größe für  $D$  zunächst nicht benötigt.) Jedem der Punkte  $\mathfrak{R}_n$  denken wir uns eine Funktion  $\varphi_n$  zugeordnet, die so beschaffen sein soll, daß sie nur in einer gewissen Umgebung von  $\mathfrak{R}_n$  von Null verschieden ist, ihr Hauptmaximum in  $\mathbf{r} = \mathfrak{R}_n$  und in der Umgebung von  $\mathfrak{R}_n$  möglichst keine Knotenflächen besitzt. Man kann diese Funktionen  $\varphi_n$  als orthonormiert voraussetzen, wie das Beispiel der WANNIER-Funktionen [17] in periodischen Potentialen lehrt\*. Ferner sollen die  $\varphi_n$  durch die Translationen  $\mathfrak{R}_n$  auseinander hervorgehen:

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \varphi_m(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n + \mathfrak{R}_m).$$

Dieses noch immer weitgehend willkürliche System von Funktionen kann auf verschiedene Weisen zu einem vollständigen Funktionensystem ergänzt werden:

Erstens kann man den Gitterparameter  $D$  nach Null gehen lassen. Dann sollten die  $\varphi_n$  in der Grenze  $D \rightarrow 0$   $\delta$ -Funktionen vom Argument  $\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n$  werden. (Für ausgedehnte Teilchen scheint also endliches  $D$  notwendig zu sein.)

Zweitens kann die Ergänzung zum vollständigen Funktionensystem so vorgenommen werden, daß man jedem Punkt  $\mathfrak{R}_n$   $\infty$  viele Funktionen zuordnet, die aber jetzt auch in unmittelbarer Umgebung von  $\mathfrak{R}_n$  und zum Teil auch in  $\mathfrak{R}_n$  selbst Knoten besitzen dürfen\*\*. Die diesen höheren Funktionen zugeordneten Koeffizienten in der Entwicklung (6) sind nach obigem nicht zu quantisieren und werden in der Folge Null gesetzt.

\* Die  $\varphi_n$  stellen also möglichst „glatte“ Funktionen dar, soweit das mit der Orthonormierung verträglich ist.

\*\* Zum Beweis denke man etwa wieder an die WANNIER-Funktionen.



Was bedeutet diese spezielle Wahl der  $\varphi_n$  und die Unterdrückung der übrigen Freiheitsgrade des Feldes physikalisch? Einerseits werden  $\psi$ -Operatoren ausgeschlossen, die (relativ zu  $D$ ) zu rasch oszillieren; man schneidet also in gewisser Weise die höheren Impulse, die höheren Energien ab. Da wir nur eine nichtrelativistische Theorie vor uns haben, ist dies nicht unerwünscht.

Die zugelassenen  $\psi$ -Operatoren andererseits sind so beschaffen, daß sie nur „Feldportionen“  $\varphi_n$  an den Gitterpunkten  $\mathfrak{R}_n$  erzeugen oder vernichten können. Unsere „Feldportionen“ können also (wenn man von mehrfach besetzten Gitterplätzen absieht) nicht beliebig nahe aneinander heran, sie können nicht beliebig dicht gepackt werden. Dadurch erst erhält man die Möglichkeit, diesen „Feldportionen“ eine gewisse (noch weitgehend willkürliche) Struktur zuzuschreiben.

Verfasser möchte mit einigem Vorbehalt den Gedanken aussprechen, daß hierdurch vielleicht ein theoretisch bisher kaum verständlicher Sachverhalt einfach ausgedrückt wird, nämlich die konstante, endliche Dichte der Nukleonenmaterie im Atomkern\*. Jetzt erkennt man auch besser, in welchem Sinne unser quantisiertes System ausgedehnte Elementarteilchen enthält: Es ist (im Gegensatz zu kanonisch quantisierten Systemen) nicht möglich, mit (6a) einen  $\psi$ -Operator aufzubauen, der einen völlig lokalisierten Zustand der  $\psi$ -Materie vernichtet bzw. erzeugt. Unsere Materie läßt sich vielmehr nicht schärfer lokalisieren, als im wesentlichen durch die  $\varphi_n$  ausgedrückt wird\*\*.

Daraus kann man entweder schließen:

„Das System enthält endliche Teilchen, deren Ausdehnung im wesentlichen durch die Gestalt der  $\varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n)$  gegeben ist.“

Oder aber man folgert:

„Das System enthält punktförmige Teilchen, die sich jedoch nicht beliebig scharf lokalisieren lassen.“

Wahrscheinlich kann man zur Zeit eine Entscheidung zwischen diesen Alternativen ohne relativistische Argumente nicht fällen. Wenn Verfasser in dieser Arbeit meist die erste Aussage bevorzugt, so geschieht dies nur der Einheitlichkeit wegen; es sei ausdrücklich festgestellt, daß damit nicht etwa die zweite Aussage als nicht zutreffend charakterisiert werden soll.

\* Allerdings wäre dazu noch Plusquantelung nötig, so daß an jedem  $\mathfrak{R}_n$  höchstens 1 „Feldportion“ sitzen dürfte. Vgl. hierzu §7.

Vielleicht kann man auf diese Weise auch eine wichtige relativistische Erscheinung schon in nichtrelativistischer Näherung phänomenologisch berücksichtigen, auf die kürzlich SZAMOSI und MARX aufmerksam machten [16], daß nämlich zwei Nukleonen, zwischen denen ein skalares YUKAWA-Potential wirkt, nicht beliebig nahe aneinander heran können.

\*\* Natürlich sind diese lokalisierten Zustände nicht stationär, aber einen Augenblick können sie realisiert sein und das genügt für unsere Zwecke.

Es ist klar, daß unsere Theorie damit in enger Beziehung zu den Gitterraum-Ideen von MARCH [11] und auch zu den Methoden der Gitterraum-Quantisierung von WENTZEL, SCHIFF u. a. [18, 14, 13, 5] steht.

Die Gemeinsamkeit mit MARCH besteht vor allem darin, daß eine Beschränkung der Lokalisierbarkeit der Teilchen besteht. Ein wesentlicher Unterschied liegt jedoch darin, daß MARCHs ausgedehnte Teilchen nur an ein quantisiertes Feld gekoppelt, dagegen nicht selbst quantisiert behandelt werden wie bei uns.

Mit der SCHIFFSchen Theorie hat unsere Methode gemeinsam die Einführung eines Gitterraumes. Auch SCHIFF ordnet jedem Gitterpunkt einen Freiheitsgrad des Feldes zu und erhält dieselben Vertauschungsregeln wie wir für diese Freiheitsgrade. Jedoch verwendet er eine willkürlich, eindeutig festgelegte Strukturfunktion, diskutiert einen anderen HAMILTON-Operator (nichtlineares Mesonfeld) und behandelt die den räumlichen Ableitungen der  $\psi$ -Operatoren entsprechenden Glieder des HAMILTON-Operators als Störung.

### § 6. Beschränkung auf 1 Teilchen

Um den physikalischen Inhalt der bisher entwickelten Theorie genauer erkennen zu können, ist es zweckmäßig, einfache Sonderfälle zu betrachten. Der einfachste Fall ist gewiß der, in dem nur 1 Teilchen im Felde vorhanden ist, genauer gesagt der Fall, in dem der Operator der Gesamtteilchenzahl

$$N = \int_V \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \sum_{n=0}^{n_0} c_n^* c_n$$

den Eigenwert 1 besitzt. Dies ist auch ein Eigenzustand des HAMILTON-Operators (1), denn  $N$  kommutiert mit  $H$ , wie man ohne Schwierigkeiten nachrechnet. Für diese und weitere Rechnungen ist es übrigens nützlich, den HAMILTON-Operator (1) mittels (6a) als Funktion der  $c_n$  und  $\varphi_n$  zu schreiben. Er lautet dann:

$$\left. \begin{aligned} H &= - \sum_{n_1 n_2} L_{n_1 n_2} c_{n_1}^* c_{n_2} - \frac{g^2}{2} \sum_{\substack{n_1 n_2 \\ n_3 n_4}} G_{n_1 n_2}^{n_4 n_3} c_{n_1}^* c_{n_2} c_{n_3}^* c_{n_4} \\ &= - \sum_{n_1 n_2} L_{n_1 n_2} c_{n_1}^* c_{n_2} - \frac{g^2}{2} \sum_{n_1 n_2} c_{n_1}^* c_{n_2} \sum_{n_4} G_{n_1 n_2}^{n_4 n_4} - \\ &\quad - \frac{g^2}{2} \sum_{\substack{n_1 n_2 \\ n_3 n_4}} G_{n_1 n_2}^{n_4 n_3} c_{n_1}^* c_{n_2}^* c_{n_3} c_{n_4}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

mit

$$L_{n_1 n_2} = \frac{\hbar^2}{2M} \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_1) \Delta_{\mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_2) d^3\mathbf{r}$$

und

$$G_{n_1 n_2}^{n_4 n_3} = \iint \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_1) \varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_2) \varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_3) \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_4) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'. *$$

\* Hier und später wird  $\mathfrak{R}_i$  an Stelle von  $\mathfrak{R}_{n_i}$  geschrieben.

Den zu diesen Operatoren gehörigen HILBERT-Raum kann man genau wie bei BL. [I] mittels der Eigenvektoren der  $c_n^* c_n$  aufspannen. Der allgemeinste HILBERT-Raum-Vektor, der zum Eigenwert 1 für  $N$  führt, ist dann:

$$\Phi = \sum_{n=0}^{n_0} b_n \Phi_n, \quad (11)$$

mit:

$$c_n^* c_n \Phi_n = \Phi_n; \quad \langle \Phi_n, \Phi_{n'} \rangle = \delta_{n,n'}^*; \quad \sum_n b_n^* b_n = 1,$$

also auch

$$\langle \Phi, \Phi \rangle = 1.$$

Unsere SCHRÖDINGER-Gleichung (8) wird jetzt natürlich eine Gleichung für die (zeitabhängigen) Koeffizienten  $b_n$  aus (11). Vor allem interessiert uns im Augenblick die Gleichung für die stationären Zustände, die am einfachsten mittels des Variationsprinzips gewonnen wird. Wir suchen dazu das Extremum des Erwartungswertes  $W = \langle \Phi, H \Phi \rangle$  bezüglich der  $b_n$ . Mittels der üblichen Relationen:

$$c_n \Phi_{\text{vac}} = 0^{**}; \quad c_n^* \Phi_{\text{vac}} = \Phi_n; \quad c_n \Phi_{n'} = \delta_{n,n'} \Phi_{\text{vac}}$$

erhält man:

$$W = - \sum_{n_1 n_2} b_{n_1}^* b_{n_2} A_{n_1 n_2}, \quad (12)$$

mit

$$A_{n_1 n_2} = L_{n_1 n_2} + \frac{\varepsilon^2}{2} \sum_{n_4} G_{n_1 n_4}^{n_2 n_4}.$$

Die gesuchte SCHRÖDINGER-Gleichung lautet also:

$$\sum_{n_2} b_{n_2} A_{n_1 n_2} + \lambda b_{n_1} = 0. \quad (13)$$

Die Bedeutung des LAGRANGE-Parameters  $\lambda$  (herrührend von der Bedingung  $\sum_n b_n^* b_n = 1$ ) erkennt man durch Multiplikation der Gl. (13) mit  $b_{n_1}^*$  und Summation über  $n_1$ ; es wird  $\lambda = W^{***}$ .

(13) sollte die kräftefreie, stationäre Bewegung eines (vereinfachten) Nukleons im Rahmen unserer Theorie beschreiben. Die Gleichung entspricht offensichtlich einer Integralgleichung für  $b$ , was auf Grund der obigen nichtlokalen Bewegungsgleichung für  $\psi$  zu erwarten war.

\* Mit  $\langle \dots, \dots \rangle$  wird das skalare Produkt im HILBERT-Raum bezeichnet.

\*\*  $\Phi_{\text{vac}}$  sei der normierte Vakuumzustand.

\*\*\* Die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung erhält man übrigens aus (13), indem man  $\lambda b_n$  durch  $i\hbar \frac{\partial b_n}{\partial t}$  ersetzt.

Für beliebiges  $A$  würde die Lösung von (13) recht unangenehm; wir dürfen jedoch voraussetzen, daß  $A_{n_1 n_2}$  nur von  $|\mathfrak{R}_{n_1} - \mathfrak{R}_{n_2}|$  abhängt. Dann sieht man, daß (13) Lösungen der Form

$$b_n = \text{const} \cdot e^{i\mathfrak{f}\mathfrak{R}_n} \quad (14)$$

besitzt\*.

Dies erkennt man z.B. daran, daß die zugehörige Energie

$$W = - \sum_{n_2} e^{i\mathfrak{f}(\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1)} A_{n_1 n_2} \quad (15)$$

nicht mehr von  $\mathfrak{R}_1 \equiv \mathfrak{R}_{n_1}$  abhängt.

Sicher ist es vernünftig, vorauszusetzen, daß die Integrale  $L_{n_1 n_2}$  usw. am größten werden, wenn die beiden Indizes gleich sind und rasch abfallen, wenn die den Indizes zugeordneten Orte weiter voneinander entfernt liegen als wenige Gitterparameter  $D$ . Deshalb erhält man unter Umständen eine brauchbare Näherung, wenn man nur diejenigen Integrale in den Summen aus (15) berücksichtigt, die höchstens  $\varphi$ -Funktionen von nächsten Nachbarn vereinigen. In leicht verständlicher, wenn auch etwas unkorrekter Schreibweise erhält man dann:

$$W \approx -A_{n_1 n_2} - \gamma(\mathfrak{f}) A_{n_1, n_1 + D}, \quad (15a)$$

mit

$$\gamma(\mathfrak{f}) = \sum_{\mathfrak{r}} e^{i\mathfrak{f}\mathfrak{r}} \quad **.$$

Die auffälligste Eigenschaft des Energiespektrums (15) bzw. (15a) ist sicher sein Abbrechen nach hohen Energien hin. Das ist natürlich eine Folge unseres „Abschneidens“. Unsere Theorie wird freilich nur dann brauchbar sein, wenn die obere Grenze des Spektrums (15) genügend hoch liegt, d.h. im relativistischen Energiebereich. Dazu müssen also die Integrale  $A_{n_1 n_2}$  ( $n_1 \neq n_2$ ) groß genug sein, d.h. die  $\varphi_n$  müssen sich in ausreichender Weise überlappen. Es ist ziemlich sicher, daß man die  $\varphi_n$  so wählen kann.

Als tiefste Energieniveaus erhält man bekanntlich aus (15a):

$$W \approx -A_{nn} - (z - \mathfrak{f}^2 D^2) |A_{n, n+D}| \quad ***, \dagger. \quad (15b)$$

Bei Beschränkung auf kleine Wellenzahlen hängt also die Energie unseres Teilchens von  $\mathfrak{f}$  ebenso ab wie die eines kanonisch quantisierten Teilchens. Allerdings tritt eine im allgemeinen ganz andere effektive Masse auf, die

\* Die zugelassenen Wellenzahlen  $\mathfrak{f}$  könnten natürlich durch Randbedingungen festgelegt werden, worauf aber verzichtet sei.

\*\*  $\mathfrak{r}$  durchläuft die Vektoren, welche den festen Punkt  $\mathfrak{R}_1$  mit seinen nächsten Nachbarn verbinden.

\*\*\*  $z$  = Zahl der nächsten Nachbarn im vorliegenden Gitter.

† Eine entsprechende Formel läßt sich übrigens auch aus (15) herleiten, wobei beliebige ferne Nachbarn berücksichtigt werden.

aus (15 b) bestimmt werden könnte, sobald der Zusammenhang zwischen Impuls und  $\mathfrak{k}$  bekannt wäre.

Die Energie des ruhenden, freien Teilchens mit Selbstwechselwirkung erhält man gewiß, wenn man in (15)  $\mathfrak{k}=0$  setzt:

$$W = - \sum_{n_2} A_{n_1 n_2}. \quad (16)$$

Dieser Ausdruck gestattet einen aufschlußreichen Rückblick auf die früheren Überlegungen [3, 4], [12] mit der klassischen HAMILTON-Funktion (1). In einer ganz groben Näherung ist diese Energie nämlich

$$\left. \begin{aligned} W &\approx -A_{nn} \approx -L_{nn} - \frac{g^2}{2} G_{nn}^{nn} \\ &= - \frac{\hbar^2}{2M} \int \varphi^*(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_n) \Delta_{\mathfrak{r}} \varphi(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_n) d^3\mathfrak{r} - \\ &\quad - \frac{g^2}{2} \iint \varphi^*(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_n) \varphi(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_n) \varphi^*(\mathfrak{r}' - \mathfrak{R}_n) \varphi(\mathfrak{r}' - \mathfrak{R}_n) \times \\ &\quad \times G(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') d^3\mathfrak{r} d^3\mathfrak{r}'. \end{aligned} \right\} \quad (16a)$$

(16a) entspricht aber genau dem Energieausdruck in I, Formel (7)\*. Dort waren die Funktionen  $\varphi$  so festgelegt worden, daß  $A_{nn}$  genähert maximal wurde. Wenn man ein solches Prinzip auch hier annimmt, dann hat man die Strukturfunktionen  $\varphi_n$  und  $\zeta$  eindeutig festgelegt\*\*. Es muß aber betont werden, daß es sich hierbei nicht mehr um eine Variation zum Zwecke der Bestimmung des Grundzustandes einer SCHRÖDINGER-Gleichung handelt, sondern um ein neues Prinzip. Natürlich müßte geprüft werden, ob die aus einem solchen Prinzip entspringende Strukturfunktion die obige Forderung (genügende Überlappung) auch erfüllt.

Zum Schluß dieses § sei noch erwähnt, daß alle obigen Entwicklungen auf den Fall des Vorhandenseins eines äußeren Potentials  $U(\mathfrak{r})$  ausgedehnt werden können. Man hat hierzu z. B. in (10) lediglich

$$L_{n_1 n_2} = \int \varphi^*(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_1) \left( \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathfrak{r}} - U(\mathfrak{r}) \right) \varphi(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_2) d^3\mathfrak{r}$$

statt des dortigen  $L$  einzuführen. Leider ist es aber dem Verfasser bisher nicht gelungen, selbst für das einfachste Potential  $U \sim x^2$  die zugehörige SCHRÖDINGER-Gleichung zu lösen.

## § 7. Beschränkung auf 2 Teilchen

Ein wenig komplizierter als im Falle eines Teilchens sieht die zu  $H$  gemäß (10) gehörige SCHRÖDINGER-Gleichung für 2 Teilchen aus. Wir möchten den HAMILTON-Operator in diesem § im Hinblick auf physikali-

\* Zum Beweis setze  $\mathfrak{R}_n=0$  und führe eine FOURIER-Transformation aus.

\*\* Allerdings muß man die  $\varphi$  nachträglich noch orthogonalisieren.



sche Anwendungen (Nukleonen) aber noch etwas modifizieren; unsere Teilchen sollen nämlich jetzt nicht der BOSE-, sondern der FERMI-Statistik genügen. Das heißt wir fordern, daß die  $c_n$  in (10) die Vertauschungsregeln

$$\{c_n, c_{n'}^*\} \equiv c_n c_{n'}^* + c_{n'}^* c_n = \delta_{n, n'}; \quad \{c_n, c_{n'}\} = \{c_n^*, c_{n'}^*\} = 0 \quad (17)$$

erfüllen. Weiterhin gehen wir aus von dem HAMILTON-Operator:

$$\left. \begin{aligned} H &= - \sum_{n_1 n_2} L_{n_1 n_2} c_{n_1}^* c_{n_2} - \frac{g^2}{2} \sum_{\substack{n_1 n_2 \\ n_3 n_4}} G_{n_1 n_2}^{n_3 n_4} c_{n_1}^* c_{n_2} c_{n_3}^* c_{n_4} \\ &= - \sum_{n_1 n_2} A_{n_1 n_2} c_{n_1}^* c_{n_2} + \frac{g^2}{2} \sum_{\substack{n_1 n_2 \\ n_3 n_4}} G_{n_1 n_2}^{n_3 n_4} c_{n_1}^* c_{n_2}^* c_{n_3} c_{n_4} \end{aligned} \right\} \quad (18)^*$$

Der HILBERT-Raum für 2 Teilchen wird aufgespannt von den Basisvektoren (vgl. BL.)

$$\Phi_{nm} = c_n^* c_m^* \Phi_{\text{vac}}.$$

Diese Elemente haben z.B. die besonderen Eigenschaften:

$$\begin{aligned} \Phi_{nm} &= -\Phi_{mn}; \quad \langle \Phi_{nm}, \Phi_{\lambda\mu} \rangle = \delta_{n\lambda} \delta_{m\mu} - \delta_{n\mu} \delta_{m\lambda}^{**}; \\ c_\lambda \Phi_{nm} &= \Phi_m \delta_{n\lambda} - \Phi_n \delta_{m\lambda}. \end{aligned}$$

Der allgemeinste HILBERT-Raum-Vektor dieses Teilraumes lautet:

$$\Phi = \sum_{n m} b_{nm} \Phi_{nm}. \quad (19)$$

Die noch weitgehend beliebigen Koeffizienten  $b_{nm}$  müssen wie üblich der Bedingung  $b_{nm} = -b_{mn}$  genügen; damit  $\langle \Phi, \Phi \rangle = 1$ , muß ferner gelten:

$$\sum_{n m} b_{nm}^* b_{nm} = \frac{1}{2}. \quad (20)$$

Natürlich spielen die  $b_{nm}$  die Rolle der SCHRÖDINGER-Funktion im Konfigurationsraum.

Zur Ableitung der stationären SCHRÖDINGER-Gleichung berechnen wir wieder zuerst den Erwartungswert des HAMILTON-Operators (18) in seiner zweiten Form bezüglich (19). Nach einigen Umformungen erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \langle \Phi, H \Phi \rangle &= W = - 2 \sum_{\substack{n_1 n \\ m}} A_{n_1 n} b_{n_1 m}^* b_{nm} - \\ &- 2 \sum_{\substack{n_1 n \\ m}} A_{n_1 m} b_{n n_1}^* b_{nm} + 2g^2 \sum_{\substack{n_1 n_2 \\ n m}} G_{n_1 n_2}^{n m} b_{n_1 m}^* b_{n_2} b_{nm} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

\* Wegen der Abkürzungen vgl. (10) und (12).

\*\* Hier ist wieder  $\langle \Phi_{\text{vac}}, \Phi_{\text{vac}} \rangle = 1$  vorausgesetzt.

Die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung ergibt sich aus (21) durch Bildung des Extremwertes von  $W$  unter Beachtung der Nebenbedingung (20) zu:

$$\sum_{n_1} b_{n_1 n_1} A_{m n_1} + \sum_{n_1} b_{n_1 m} A_{n n_1} - g^2 \sum_{n_1 n_2} b_{n_1 n_2} G_{m n_1}^{n_2 n} + \lambda b_{n m} = 0. \quad (22)$$

Beim Vergleich mit (13) sieht man deutlich, daß die beiden ersten Summen 1-Teilchenterme sind, die letzte Summe aber die Wechselwirkung zwischen beiden Partikeln zum Ausdruck bringt. Läßt man nämlich die dritte Summe fort, so wird Gl. (22) mit dem Separationsansatz

$$b_{n m} = \alpha_n \beta_m - \alpha_m \beta_n$$

lösbar\*. Daß im Wechselwirkungsterm von (22) nochmals über  $n_1, n_2$  summiert wird, ist wiederum ein Ausfluß der Nichtlokalität unserer Theorie. Man kann deshalb aus diesem Glied auch nicht einfach ein Wechselwirkungspotential entnehmen, wie das bei einer üblichen SCHRÖDINGER-Gleichung möglich wäre.

Ein solches Potential, welches natürlich besonders interessiert, kann man jedoch auf folgende Weise gewinnen: Man denke sich die 2 Teilchen an den Orten  $\mathfrak{R}_\lambda, \mathfrak{R}_\mu$  durch äußere Kräfte lokalisiert, „aufgespießt“. Diese Situation wird durch  $b_{n, m} = \frac{1}{2} (\delta_{n\lambda} \delta_{m\mu} - \delta_{n\mu} \delta_{m\lambda})$  ausgedrückt. Zu diesem speziellen  $b_{n m}$  gehört nach (21) der Energieerwartungswert:

$$W = -A_{\mu\mu} - A_{\lambda\lambda} + g^2 (G_{\lambda\mu}^{\lambda\mu} - G_{\mu\lambda}^{\lambda\lambda}). \quad (23)$$

Hier sind die beiden ersten Summanden typische 1-Teilchenterme, die z. B. aus (12) sofort durch entsprechende Spezialisierung (1 aufgespießtes Teilchen) folgen. Die beiden anderen Glieder in (23) lauten, ausgeschrieben:

$$G_{\lambda\mu}^{\lambda\mu} = \iint \varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_\lambda) \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_\mu) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_\mu) \varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_\lambda) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}',$$

$$G_{\mu\lambda}^{\lambda\lambda} = \iint \varphi^*(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_\mu) \varphi(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_\mu) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_\lambda) \varphi(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_\lambda) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'.$$

Das letzte Integral ist einfach das YUKAWA-Potential zweier ausgedehnter Quellen, das erste das zugehörige Austauschintegral\*\*. Beide Integrale hängen natürlich nur von  $|\mathfrak{R}_\lambda - \mathfrak{R}_\mu|$  ab und stellen gemeinsam das statische Mesonpotential zwischen 2 Nukleonen dar, welches unsere Theorie liefert. Sicher wird man die  $\varphi_n$  und  $D$  so wählen können, daß

\* Speziell gehört zu der Lösung  $\alpha_n = e^{i\mathfrak{r}_1 \mathfrak{R}_n}$ ,  $\beta_m = e^{i\mathfrak{r}_2 \mathfrak{R}_m}$  in dieser Näherung (Wechselwirkung Null) die Energie  $\lambda = W = - \sum_{n_1} A_{n n_1} (e^{i\mathfrak{r}_1 (\mathfrak{R}_n - \mathfrak{R}_{n_1})} + e^{i\mathfrak{r}_2 (\mathfrak{R}_n - \mathfrak{R}_{n_1})})$ ,  
 $n_1$

also genau die Summe zweier 1-Teilchen-Energien (15).

\*\* Das Austauschintegral würde nicht auftreten, wenn die  $b$  nicht antisymmetrisch wären. Bei der üblichen Methode zur Berechnung statischer Kernpotentiale erhält man solche Terme nie, weshalb solche Potentiale mit Vorsicht zu behandeln sind!

dieses Potential vernünftige Eigenschaften erhält. Insbesondere glaubt der Verfasser, daß man auf diese Weise ebensolche Potentiale erhalten kann wie mit einer nichtlinearen Mesontheorie [20]. Wegen des endlichen  $D$  würde übrigens auch ein „hard core“ auftreten, doch soll hierauf im Augenblick nicht näher eingegangen werden.

Abschließend vermerken wir, daß, wie nunmehr deutlich ist, unsere klassisch-feldtheoretischen Untersuchungen zur Theorie des Nukleons [3, 4], [12] offenbar darauf hinausgelaufen sind, die Größe  $-A_{\mu\mu}$ , also die Energie eines aufgespießten, ausgedehnten (oder nicht genau lokalisierbaren) Nukleons durch Wahl geeigneter  $\varphi$  in einer gewissen Näherung zum Minimum zu machen.

### Literatur

[1] BECKER, R., u. G. LEIBFRIED: Z. Physik **125**, 347 (1949), künftig zitiert als BL. — [2] HAAG, R.: Z. Naturforsch. (im Druck)\*. — [3] HEBER, G.: Ann. Physik **16**, 43 (1955), als I zitiert. — [4] HEBER, G.: Ann. Physik (im Druck), als II zitiert. — [5] HOLLAND, D. H.: Phys. Rev. **98**, 788 (1955). — [6] KÄLLÉN, G.: Physica, Haag **19**, 850 (1953). — [7] KÄLLÉN, G., u. W. PAULI: Dan. Mat. Fys. Medd. (im Druck)\*\*. — [8] KRISTENSEN, P., u. C. MØLLER: Dan. Mat. Fys. Medd. **27**, Nr. 7 (1952). — [9] LEHMANN, H.: Nuovo Cim. **11**, 342 (1954). — [10] LEHMANN, H., K. SYMANZIK u. W. ZIMMERMANN: Nuovo Cim. **1**, 205 (1955). — [11] MARCH, A.: Acta Phys. Austriaca **1**, 19, 137 (1948). — [12] MEYER, K.: Ann. Physik (im Druck). — [13] ROSENSTOCK, H. B.: Phys. Rev. **93**, 331 (1954). — [14] SCHIFF, L.: Phys. Rev. **92**, 766 (1953). — [15] STEINWEDEL, H.: Fortschr. Phys. **1**, 7 (1953). — [16] SZAMOSI, G., u. G. MARX: Acta Phys. Hung. **4**, 3, 219 (1954). — [17] WANNIER, G. H.: Phys. Rev. **52**, 191 (1937). — [18] WENTZEL, G.: Helv. phys. Acta **13**, 269 (1940). — [19] WILDERMUTH, K.: Z. Naturforsch. **10a**, 450 (1955). — [20] Aus neuester Zeit siehe CAP, F.: Phys. Rev. **95**, 287 (1954). — Progr. Theor. Phys. **13**, 62 (1955). — CAP, F., u. W. GRÖBNER: Nuovo Cim. **1**, 1211 (1955). Dort ausführliche Literaturangaben.

\* Ich möchte Herrn Dr. HAAG herzlich für die Übersendung eines Blaudruckes vom Manuskript dieser Arbeit danken.

\*\* Ich möchte Herrn Professor Dr. KÄLLÉN herzlich für die Übersendung eines Blaudruckes vom Manuskript dieser Arbeit danken.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a.M.

## Thermospannungsmessungen an belichtetem Bleisulfid\*

Von

HELMUT A. MÜSER

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. September 1955)

Die Thermospannung Bleisulfid–Metall wird mit und ohne Belichtung gemessen. Es ergibt sich, daß die Thermospannung durch eine Bestrahlung der Halbleiterschicht innerhalb der Meßgenauigkeit nicht geändert wird. Scheinbare Beeinflussungen sind durch Photospannungen zu erklären. Diese sind temperaturabhängig und zeitlich veränderlich. Es tritt eine momentane und eine träge lichtelektrische Wirkung auf. Die momentane zeigt sich nur, wenn die Belichtung die Berührungsstelle zwischen Halbleiter und Elektrode trifft, die träge tritt bei beliebiger Bestrahlung des Halbleiters auf. Sie verläuft zeitlich der trägen Leitfähigkeitsänderung des Photowiderstandes analog.

### 1. Einleitung

Der innere Photoeffekt bewirkt eine Änderung der Leitungsträgerkonzentration in einem Halbleiter. Eine Änderung der Trägerkonzentration muß sich auf alle von dieser Konzentration abhängigen Größen auswirken, also insbesondere auf alle thermoelektrischen und galvanomagnetischen Effekte. HALL-Effektmessungen an belichteten Halbleitern werden verschiedentlich berichtet<sup>1</sup>. Im folgenden werden Messungen der Thermospannung an belichteten Bleisulfidschichten mitgeteilt. Um Störungen durch veränderte Leitfähigkeit prinzipiell auszuschalten, wurde elektrostatisch mit einem Quadrantenelektrometer gemessen.

### 2. Apparatur

Zu den Messungen wurden PbS-Schichten auf Objektträger aufgedampft, zu passender Größe ( $10 \times 10$  mm) zerschnitten und mit Graphitelektroden versehen (über die Herstellung siehe <sup>2</sup>). Die Schichten wurden in zwei verschiedenen Halterungen untersucht. Bei der ersten (kurz „Halter 1“ genannt) wurden die beiden Elektroden der PbS-Schicht unter Phosphorbronzefedern auf einer Trolitplatte festgeklemmt. Die Federn dienten als Stromzuführungen. Zwischen den Elektroden befand sich isoliert eine elektrisch heizbare Spitze, deren Temperatur mit einem

\* Den Herren Professoren M. CZERNY und F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> ENGELHARDT, E.: Ann. Phys. **17**, 501 (1933) u. a..

<sup>2</sup> GENZEL, L., u. H. MÜSER: Z. Physik **127**, 194 (1950).

Thermoelement gemessen werden konnte. Die Spitze war verschiebbar, so daß sie an beliebiger Stelle als Sonde federnd auf der Schicht lag. In dem von der Spitze erreichbaren Gebiet war die Trolitplatte ausgespart, so daß das PbS an dieser Stelle auch von der Rückseite her durch die Glasplatte hindurch bestrahlt werden konnte. Die federnde Spitze und wahlweise eine der Elektroden wurden mit einem Quadrantenelektrometer verbunden.

Der „Halter 2“ war ähnlich gebaut, jedoch trug er zwei kräftige Kupferklötze, in die die beiden Graphitelektroden der PbS-Schicht eingespannt wurden. Einer der Klötze war heizbar und enthielt unmittelbar an der PbS-Schicht ein Thermoelement. Hier wurde die EMK zwischen den beiden Kupferklötzen gemessen, die mit dem Quadrantenelektrometer verbunden waren. Die beiden Halteklötze waren voneinander isoliert mit einer Trolitplatte verschraubt, die zwischen den Klötzen ausgespart war, so daß auch hier von beiden Seiten bestrahlt werden konnte.

Die Bestrahlung der PbS-Schicht mußte so intensiv sein, daß der Photostrom mit dem Dunkelstrom wenigstens vergleichbar wurde. Daher kamen nur Proben guter Lichtempfindlichkeit in Frage. Die Verwendung monochromatischer Strahlung war aus Intensitätsgründen unmöglich. Als Notbehelf wurde das Licht einer 100 W-Punktlichtlampe durch Filter (BG19 bzw. RG10 von Schott) in einen „sichtbaren“ und einen „ultraroten“ Anteil gesondert. Es stellte sich heraus, daß die einzelnen Spektralbereiche nicht merklich anders wirkten als das ungefilterte Glühlicht. Gelegentlich wurde auch eine Ultraviolettbestrahlung benutzt; dazu diente eine Quecksilberdampf Lampe HG Q300.

Das Quadrantenelektrometer wurde in Nadelschaltung benutzt; an der Nadel lag die Spannung einer Anodenbatterie von 100 V. Auf eine besondere Erhöhung der Empfindlichkeit durch Annähern der Nadel an den Boden der Quadrantendose wurde wegen der damit verbundenen Instabilitätserscheinungen verzichtet, da die Empfindlichkeit auch ohne diese Maßnahme ausreichte. Sie betrug im Mittel bei 3 m Skalenabstand 8 Skt./mV;  $\frac{1}{10}$  Skt. konnte noch geschätzt werden. Die Empfindlichkeit wurde in passenden Zeitabständen mit einer Normalspannung nachgeeicht.

Mit der beschriebenen Apparatur wurden die zwischen den Elektroden auftretenden elektromotorischen Kräfte bei variablen Temperaturdifferenzen und Bestrahlungen gemessen.

### 3. Ergebnisse

Die Interpretation der erhaltenen Ergebnisse unterliegt einer gewissen Willkür, weil bei gleichzeitiger Anwendung einer Temperaturdifferenz und einer Bestrahlung eine auftretende EMK als Thermospannung oder als Photo-EMK erklärt werden kann. Soweit beide Effekte



auf eine Änderung der Elektronenkonzentration zurückzuführen sind, verliert diese Unterscheidung zum Teil ihren Sinn. Das Photoelektron wird durch das erzeugende Lichtquant zwar im Augenblick seiner Entstehung neben der Ablöseenergie noch kinetische Energie geliefert bekommen, aber es verliert sofort durch Zusammenstöße mit den Gitterbausteinen diese Energie und ist dann von einem thermisch abgelösten Elektron nicht mehr zu unterscheiden. Trotzdem ist bei der Diskussion der Ergebnisse häufig gesondert von einer Photo-EMK die Rede. Diese Unterscheidung wird durch das Experiment deutlich: Eine EMK, die

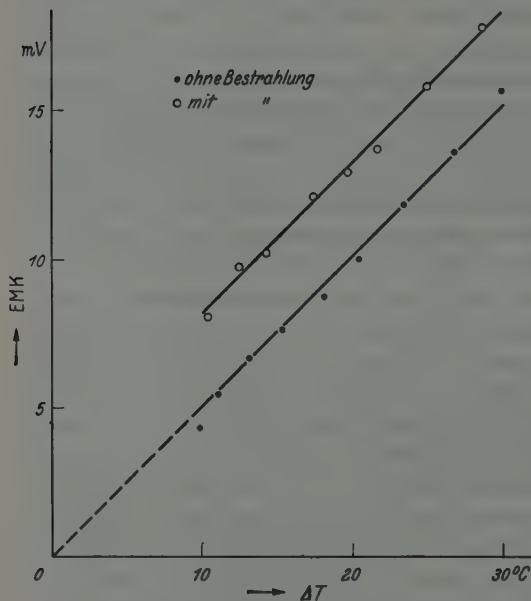


Fig. 1. EMK als Funktion der Temperaturdifferenz mit und ohne Bestrahlung. Halter 2. Geringe Sperrschichtwirkung. Photospannung und Thermospannung haben gleiches Vorzeichen

ohne Erwärmung einer Elektrode vorhanden war und sich mit der Erwärmung wenig oder nicht änderte, wurde als Photo-EMK angesehen. Das Vorhandensein einer solchen Photo-EMK ist kennzeichnend für das Vorhandensein von Sperrschichten, die entweder an den aufgebrachten Elektroden oder zwischen den einzelnen Kristalliten der aufgedampften Schichten bestehen können.

Ein weiteres Kriterium für Sperrschichten ist folgendes: Dreht man bei sonst konstanten Bedingungen die Probe im Halter um, so daß die bisher warme Graphitelektrode der PbS-Schicht kalt und

die kalte warm wird, so kehrt eine durch Sperrschicht bedingte EMK ihr Vorzeichen um. Eine thermisch bedingte EMK bleibt dagegen erhalten, da die Richtung des Temperaturgefälles erhalten geblieben ist. Die Messungen ergaben, daß keine der Proben ganz sperrschichtfrei war.

Fig. 1 zeigt als Beispiel das Ergebnis einer Messung an einer Schicht mit verhältnismäßig geringer Sperrschichtwirkung. Die Temperatur der warmen Elektrode wurde auf 30° über Zimmertemperatur eingestellt. Nach Abschalten der Heizung wurde während der Abkühlung in Abständen von je einer Minute die Bestrahlung abwechselnd ein- und ausgeschaltet. Die Meßpunkte ergeben zwei parallele Geraden. Ihre Neigung

ist ein Maß für die Thermokraft; der Abstand der beiden Geraden in der Ordinatenrichtung entspricht dem Photoeffekt. Obwohl die Belichtung so stark war, daß der Widerstand der Schicht auf weniger als die Hälfte abnahm, ist also die Thermokraft innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert geblieben.

Eine Messung an einer anderen Schicht mit ebenfalls geringer Sperrschichtwirkung ergab die Fig. 2. Hier läuft im Gegensatz zu Fig. 1 die Gerade für die belichtete Probe unterhalb der Geraden für die unbelichtete. Dieser Unterschied ist aber nicht grundsätzlich, denn drehte man die Probe um, so rückte die Gerade für die belichtete Schicht wie in Fig. 1 nach oben. Das Vorzeichen der Photospannung hängt also nicht von der Richtung des Temperaturgefälles ab, sondern von der Orientierung der Schicht selbst. Es handelt sich damit um eine durch Sperrschicht bewirkte Photospannung.

Die Belichtung erfolgte bei diesen Versuchen gleichmäßig über die ganze

Schicht hinweg. Als Halterung diente der Halter 2, bei dem eine geometrisch symmetrische Anordnung vorlag. Beim Halter 1 wurde dagegen eine warme Spitze auf die Probe aufgedrückt. Hier ist von vornherein eine geometrische Asymmetrie zwischen warmer und kalter Elektrode gegeben, die eine Sperrschichtwirkung nach Art einer Detektorspitze begünstigt. Trotzdem wurden auch mit Halter 1 in vielen Fällen parallele Geraden gemessen.

Um die Reproduzierbarkeit in den Angaben der Apparatur zu prüfen, wurde bei einer solchen Messung die Thermospannung in unbestrahltem Zustand mehrmals unter verschiedenen Bedingungen und in Abständen von einigen Stunden gemessen. Die Messungen erwiesen sich als gut reproduzierbar. Wichtig ist daran vor allem die Konstanz über längere Zeiträume, da die Aufheizung der Spitze notwendig eine gewisse Zeit beansprucht. Eine Kontrolle der Nullage des Elektrometers zwischen den Messungen bei verschiedenen Temperaturen ist nicht möglich, da ein wiederholtes Auf- und Absetzen der Spitze die Schicht zerstört. Außerdem besteht beim Absetzen der Spitze keine leitende Verbindung zwischen den beiden Quadrantenpaaren des Elektrometers mehr, so daß

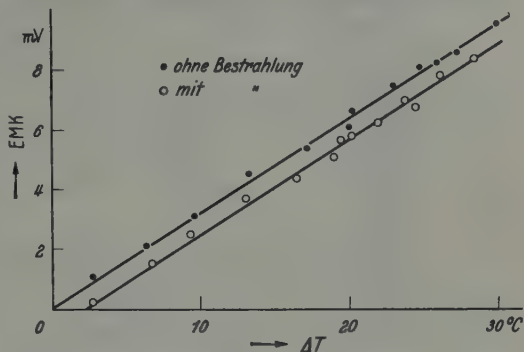


Fig. 2. EMK als Funktion der Temperaturdifferenz mit und ohne Bestrahlung. Halter 2. Geringe Sperrschichtwirkung. Photospannung und Thermospannung haben entgegengesetztes Vorzeichen

ein beliebiges Schwebepotential angezeigt wird. Unter diesen Umständen muß man sich darauf verlassen, daß die Nullage des Instrumentes während der Dauer einer Messung (ungefähr eine Stunde) erhalten bleibt. Das war in hinreichendem Maße der Fall.

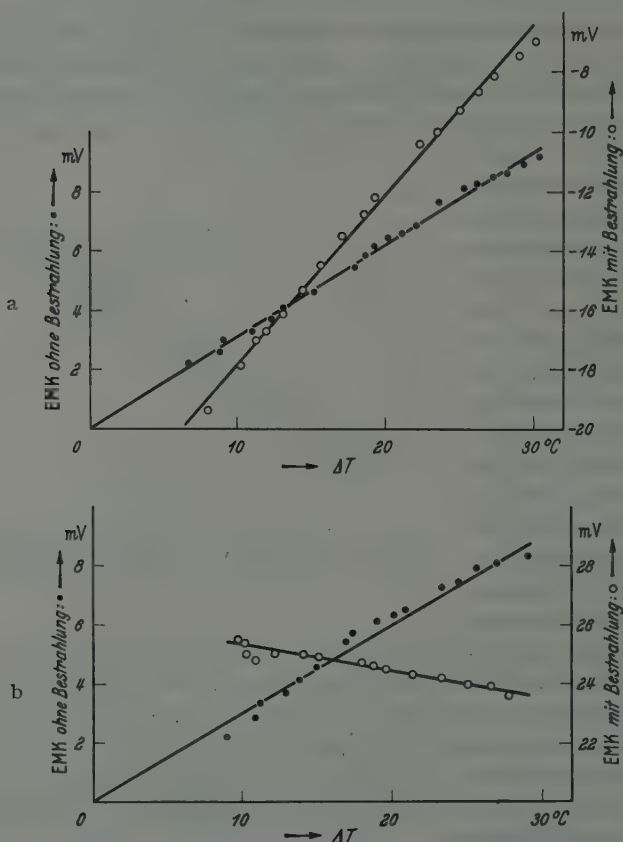


Fig. 3a u. b. a EMK als Funktion der Temperaturdifferenz mit und ohne Bestrahlung. Halter 2. Starke Sperrschichtwirkung; scheinbare Änderung der Thermospannung. b Wie Fig. 3a, Temperaturgefälle in der Schicht in umgekehrter Richtung

Das in Fig. 1 und 2 gezeigte Verhalten wurde an etwa zehn verschiedenen Proben qualitativ wieder erhalten. Es bildete die Regel; Ausnahmen kamen vor, konnten aber zwanglos gedeutet werden durch die Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes und träge Veränderungen im Halbleiter im Sinne der lichtelektrischen Sekundärströme. Zum Beispiel zeigen die Fig. 3a und 3b eine Messung an einer Schicht mit starker Sperrschichtwirkung. In Fig. 3a zeigt die Gerade für die belichtete Probe eine stärkere Steigung als die Gerade für die unbelichtete,

was zunächst als größere Thermospannung gedeutet werden könnte. Dreht man aber die Probe um, so daß die andere Elektrode zur warmen Elektrode wird, so erhält man eine Kurve mit entgegengesetzter Neigung. Die Differenz in der Neigung hängt daher nicht von der Richtung des Temperaturgefälles, sondern von der geometrischen Richtung der Schicht ab. Es ist daher vernünftig, das Bestehen einer Sperrschicht anzunehmen, und die veränderte Neigung der Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes zuzuschreiben.

Eine andere Störungsursache sind die trägen Nachwirkungen. Bei den Messungen zu Fig. 1—3 sind sie dadurch umgangen, daß jeweils

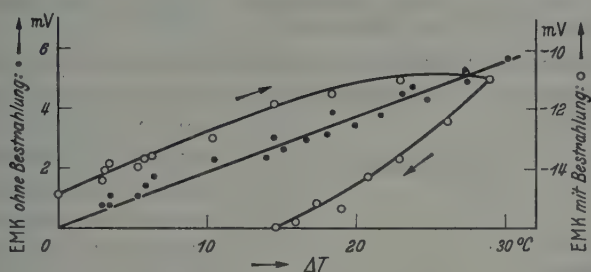


Fig. 4. EMK als Funktion der Temperaturdifferenz mit und ohne Bestrahlung. Störung durch träge Nachwirkung bei Dauerbestrahlung

eine Belichtung und eine Dunkelpause aufeinander folgten. Grundsätzlich wäre die Messung auch so denkbar, daß der ganze Temperaturbereich zunächst mit und dann noch einmal ohne Belichtung durchfahren wird. In diesem Falle bleibt aber die Belichtung über lange Zeit eingeschaltet, und die erwähnte Störung macht sich bemerkbar, wie Fig. 4 zeigt. Die Kurve für den bestrahlten Zustand wird gekrümmt, und es ergeben sich zwei Kurvenäste für die Messungen bei steigender und fallender Temperatur. Es ist jedoch auch hier vernünftig, nicht von einer Beeinflussung der Thermospannung zu sprechen, sondern von einer zeitlichen Änderung der Photo-EMK, da auch hier ein Umdrehen der Probe im Halter das Vorzeichen der trägen Änderung umkehrt. Die träge Änderung ist also gleichfalls von der Richtung der Sperrschicht und nicht von der Richtung des Temperaturgefälles abhängig. Dies zeigen die Fig. 5a und 5b. In Fig. 5a wurde der Temperaturbereich zweimal durchlaufen; beim zweiten Durchgang ergibt sich qualitativ die gleiche Kurve wie beim ersten, doch ist die Kurve nach oben verschoben.

Wir haben im vorigen Absatz zwischen einer momentanen Photo- spannung und einer trägen Nachwirkung unterschieden. Um den Unterschied zwischen den beiden deutlicher hervorzuheben, wurde bei konstant gehaltener Temperatur die EMK als Funktion der Zeit nach

dem Ein- bzw. Ausschalten der Belichtung gemessen. Ein Ergebnis zeigt Fig. 6. Sie ist dadurch erhalten, daß das Gebiet um die geheizte

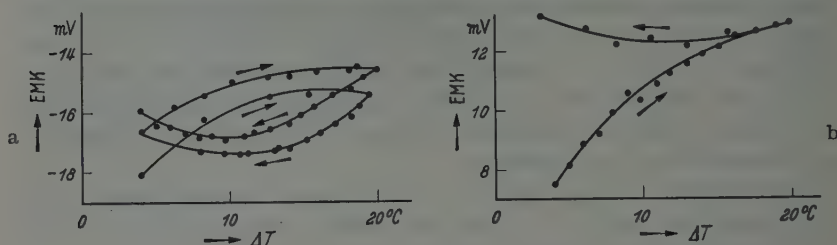


Fig. 5a u. b. a EMK als Funktion der Temperaturdifferenz bei lange andauernder Bestrahlung. Träge Nachwirkung. b Wie Fig. 5a, Temperaturgefälle in der Schicht in umgekehrter Richtung

Spitze am Halter 1 durch das Glas des Objektträgers hindurch konzentriert belichtet wurde. Unmittelbar nach dem Einschalten der Belichtung entsteht eine EMK, die

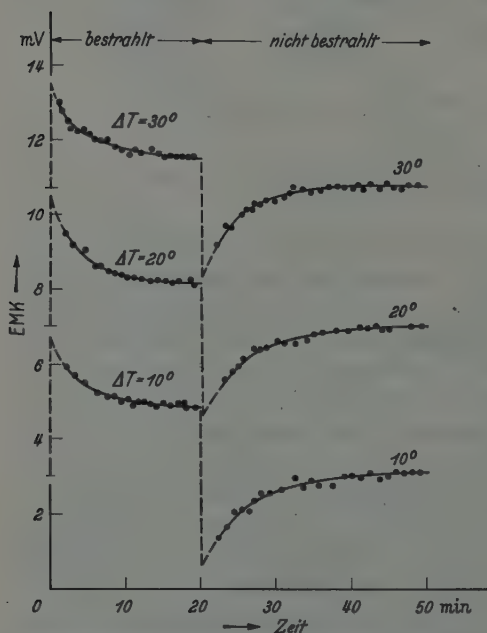


Fig. 6. EMK als Funktion der Zeit nach Ein- bzw. Ausschalten der Bestrahlung, bei drei konstant gehaltenen Temperaturdifferenzen. Konzentrierte Bestrahlung der warmen Elektrode

mit der Zeit beständig abnimmt. Die Größe der momentan einsetzenden EMK kann wegen des sofortigen trügen Abfalles nur geschätzt werden, da das Elektrometer eine Einstellzeit von 40 sec hatte. Es ist jedoch deutlich zu sehen, daß die lichtelektrische Wirkung mit steigender Temperatur etwas abnimmt.

Eine träge Nachwirkung ist als sekundärer Photoeffekt bei den Lichtwiderständen seit langem bekannt. Im allgemeinen bewirken primärer und sekundärer Photoeffekt eine Widerstandsabnahme, wirken also in der gleichen Richtung; seltener kommt auch das Umgekehrte vor. Demgegenüber war bei den hier an-

gestellten Messungen der Photo-EMK in allen Fällen die träge Wirkung der momentanen entgegengesetzt gerichtet.

Fig. 6 wurde bei konzentrierter Bestrahlung der warmen Elektrode gewonnen. Wenn die Bestrahlung gleichmäßig über die ganze Fläche



verteilt wird, ist die momentane Photospannung nicht mehr merklich, die träge Nachwirkung dagegen wie in Fig. 6 voll vorhanden. Dies zeigt einen weiteren Unterschied zwischen der momentan einsetzenden und der trägen Photospannung: Der momentan einsetzende Effekt tritt nur dann in voller Größe auf, wenn die Belichtung die Elektrode mit bedeckt; der träge Effekt ist immer vorhanden, gleichgültig, welche Stelle des Halbleiters bestrahlt wird.

Gegen die Deutung der trägen Nachwirkung als photoelektrische Erscheinung könnte der Einwand erhoben werden, daß durch die Bestrahlung allmählich eine Erwärmung der kalten Elektrode eintritt, die die gemessene Thermospannung scheinbar heruntersetzt. Diese Erwärmung würde durch die gleichzeitige Erwärmung der warmen Elektrode nicht eliminiert werden, weil dort das Thermoelement die tatsächlich vorhandene Temperatur der Elektrode mißt. Um diesen Einwand zu widerlegen, wurden folgende Versuche gemacht:

1. Bei dem Halter 1 wurde an der kalten Elektrode ein blankes Kupferklötzchen zwischen Phosphorbronzefeder und Probe eingeklemmt, das als „thermischer Ballast“ wirkte. Dadurch hätte eine eventuelle Erwärmung verzögert werden müssen. Es zeigte sich jedoch keine Beeinflussung der gemessenen Kurven.

2. An der kalten Elektrode wurde ein Thermoelement angebracht und die Temperaturerhöhung unter Bestrahlung unmittelbar gemessen. Es ergab sich eine Erwärmung um höchstens  $1,5^\circ$ , wenn die Strahlung auf die kalte Elektrode selbst konzentriert wurde. Bei Bestrahlung der Halbleiterschicht ist die Erwärmung sicher kleiner. Die auftretenden Erwärmungen spielen daher innerhalb der Meßgenauigkeit keine Rolle.

Die Parallelität zwischen träger EMK und träger Leitfähigkeitsänderung wird durch Fig. 7 veranschaulicht, bei der einmal die Photo-EMK und einmal der Strom bei angelegter Spannung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wurde. Die Kurve des Photostroms, in der Figur aufgetragen als relative Widerstandsänderung, ist eine typische An- und Abklingkurve eines trägen sekundären Photoeffektes, und die Photo-EMK zeigt eine ganz analoge Abhängigkeit von der Zeit. Die Messung wurde bei Belichtung mit vorzugsweise ultravioletter Strahlung (Quecksilberdampfampe HGQ300, Quarzoptik) erhalten, bei der die träge Photoleitfähigkeit besonders gut ausgeprägt ist. Strahlungen aus anderen

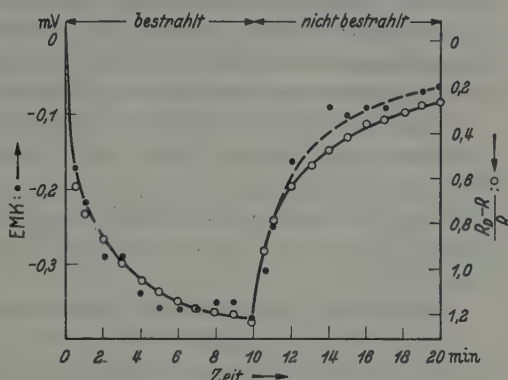


Fig. 7. Photo-EMK und relative Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Ein- bzw. Ausschalten der Bestrahlung. Die Ordinatenmaßstäbe sind so gewählt, daß die Kurven im linken Teil zur Deckung kommen

Spektralbereichen liefern die gleichen Kurven, doch tritt dort beim Photostrom der momentane Strom gegen den Sekundärstrom mehr hervor, so daß die Übereinstimmung nicht so unmittelbar sichtbar wird.

#### 4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Lichtempfindliche, aufgedampfte Schichten von PbS wurden bestrahlt, während eine Temperaturdifferenz von 0 bis 30° zwischen zwei Elektroden bestand, und die auftretende EMK zwischen diesen Elektroden wurde mit einem Quadrantenelektrometer gemessen. Die Bestrahlung erfolgte in verschiedenen Spektralbereichen und war so stark, daß bei Schaltung der Schicht als Lichtwiderstand der Photostrom den Dunkelstrom übertraf oder in seine Größenordnung kam. Eine Beeinflussung der Thermospannung wurde in keinem Falle festgestellt; scheinbare Beeinflussungen konnten auf Nebeneffekte zurückgeführt werden.

Diese Nebeneffekte hängen mit den unvermeidlichen Photospannungen zusammen, die stets neben den Thermospannungen auftreten. Die Photospannungen sind in ihrer Größe bei den einzelnen Proben verschieden; sie werden durch das Vorhandensein von Sperrschichten gedeutet. Unter etwa 30 untersuchten Proben war keine völlig sperrschichtfrei.

Scheinbare Änderungen der Thermospannungen mit der Belichtung werden auf Änderungen der Photo-EMK in Abhängigkeit von der Temperatur des Halbleiters und der Zeit zurückgeführt.

Die Photo-EMK zerfällt in einen momentan einsetzenden und einen trägen Anteil; beide haben entgegengesetztes Vorzeichen. Der momentane Anteil entsteht nur bei Bestrahlung einer Elektrode. Der träge Anteil zeigt eine ähnliche Zeitabhängigkeit wie der lichtelektrische Sekundärstrom.

#### 5. Deutung

Eine Deutung des erhaltenen Ergebnisses, daß eine Bestrahlung die Thermospannung nicht beeinflußt, ist auf zwei Wegen möglich:

1. Die durch Belichtung entstehenden Leitungsträger sind ganz oder teilweise Defektelektronen wie die Träger der Dunkelleitung. Die Änderung der Konzentration müßte sich allerdings in der Thermospannung bemerkbar machen. Nun sollte aber der Betrag der Thermospannung im wesentlichen proportional dem Logarithmus  $n_1:n_0$  sein, wo  $n_1$  die Konzentration der Leitungsträger,  $n_0$  die Entartungskonzentration bedeutet. Eine Änderung von  $n_1$  um z.B. den Faktor 2 könnte wegen der geringen Änderung des Logarithmus im Rahmen der Meßgenauigkeit unbemerkt geblieben sein.

2. Für die Änderung der Leitfähigkeit in einem belichteten Halbleiter sind vorzugsweise schlecht leitende Bereiche verantwortlich.

Dann kann eine Änderung der Leitfähigkeit um einen Faktor 2 bedeuten, daß sich die Zahl der Leitungsträger zwar in diesen schlecht leitenden Bereichen um etwa einen Faktor 2 ändert, in den gut leitenden Bereichen aber, die für die Thermokraft verantwortlich sind, um viel weniger.

Wir möchten die zweite Deutung für die wahrscheinlichere halten. Wir hatten bei einzelnen Proben bei den stärksten angewandten Bestrahlungen Widerstandsänderungen um den Faktor 5. Diese Bestrahlung wurde aber noch auf die warme Elektrode konzentriert, so daß dort örtlich noch beträchtlich größere Änderungen der Elektronenkonzentration vorgekommen sein müssen. Wenn aber ein Faktor 5 in dem Ausdruck  $\log n_1/n_0$  innerhalb der Meßgenauigkeit verloren gehen soll, müßte bei einer Meßgenauigkeit von nur 10% das Verhältnis  $n_1:n_0$  etwa  $10^7$  sein. Dieser Wert ist unwahrscheinlich, weil dann das verwendete PbS größenordnungsmäßig  $10^7$ mal besser leiten müßte als eigenleitendes.

---

Astronomisches Rechen-Institut in Heidelberg

Mitteilungen Serie A, Nr. 2

## Die Masse der Galaxis\*

Von

W. LOHMANN

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 14. September 1955)

Die Masse der Galaxis wird nach zwei Methoden aus den Radialgeschwindigkeiten der kugelförmigen Sternhaufen abgeleitet. Dabei wird einmal ganz allgemein vom Virialsatz, und zum anderen speziell von der Vorstellung ausgegangen, daß sich die kugelförmigen Sternhaufen auf radialen Bahnen durch das galaktische Zentrum bewegen. Es ergeben sich  $2,35 \cdot 10^{11}$  bzw.  $2,50 \cdot 10^{11} M_{\odot}$ .

Nachdem KURTH [2] bereits vor einigen Jahren die Masse der Galaxis mit Hilfe des Virialsatzes aus den Radialgeschwindigkeiten der kugelförmigen Sternhaufen bestimmt hat, scheint es auf den ersten Blick nicht gerechtfertigt, dieses Problem heute ohne neues und vollständigeres Beobachtungsmaterial erneut aufzugreifen. Wenn es hier dennoch geschehen ist, dann einmal aus methodischen Gründen, und zum anderen deshalb, um das Ergebnis zur Kontrolle eines auf andere Weise erhaltenen Wertes für die Masse zu verwenden.

### 1. Die Anwendung des Virialsatzes [2], [7]

Zwischen der gesamten kinetischen Energie  $T$  und der gesamten potentiellen Energie  $\Omega$  der Massenpunkte eines stationären Systems mit ruhend gedachtem Schwerpunkt gilt der Virialsatz

$$2T + \Omega = 0. \quad (1)$$

Zu seiner Anwendung auf das größere galaktische System mögen Galaxis und Kugelsternhaufen zunächst als Massenpunkte aufgefaßt werden. Bedeuten

$M$  die Masse der Galaxis,

$m_i$  die Masse des  $i$ -ten Kugelhaufens,

$R_i$  die Entfernung des  $i$ -ten Kugelhaufens von der Galaxis,

$r_{ij}$  die Entfernung des  $i$ -ten vom  $j$ -ten Kugelhaufen,

$V$  die Geschwindigkeit der Galaxis in bezug auf den Systemschwerpunkt,

$v_i$  analog die des  $i$ -ten Kugelhaufens und

$G$  die Gravitationskonstante,

\* Professor F. HUND und Professor M. CZERNY zum 60. Geburtstag gewidmet.

dann ist

$$T = \frac{1}{2} M V^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i v_i^2 \quad (2)$$

und

$$\Omega = -GM \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{R_i} - G \sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{m_i m_j}{r_{ij}}. \quad (3)$$

In (2) darf man das erste Glied gegenüber dem zweiten vernachlässigen, weil nach den Sätzen von der Erhaltung des Massenmittelpunkts und des Impulses  $V^2$  gegenüber  $v_i^2$  von höherer Ordnung klein ist als  $M$  gegenüber  $\sum_{i=1}^n m_i$  groß. In (3) darf man das zweite Glied gegenüber dem ersten vernachlässigen, weil  $M \gg \sum_{i=1}^n m_i$  und das kleinste  $r_{ij}$  etwa von der Größenordnung des kleinsten  $R_i$  ist. Aus (1) bis (3) folgt dann

$$\sum_{i=1}^n m_i v_i^2 - GM \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{R_i} = 0. \quad (4)$$

Setzt man noch alle  $m_i$  einander gleich, dann kürzen sie sich aus (4) heraus und für  $M$  ergibt sich

$$M = \frac{1}{G} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n v_i^2}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i}}. \quad (5)$$

Da die  $v_i$  selbst nicht bekannt sind, sondern nur die auf eine ruhend gedachte Sonne bezogenen Radialgeschwindigkeiten  $u_i$ , muß man in (5) noch  $\sum_{i=1}^n v_i^2$  durch  $3 \sum_{i=1}^n u_i^2$  ersetzen und bekommt damit

$$M = \frac{3}{G} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n u_i^2}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i}}. \quad (6)$$

Vor der Verwendung dieser Formel ist aber noch zu prüfen, ob und wie sie in Hinblick auf die zum Teil recht rohen Annahmen einen zuverlässigen Wert für  $M$  abzuleiten gestattet.

Die Approximation der Galaxis durch eine Punktmasse ist für die ihr näheren Haufen zweifellos eine sehr grobe, weil sich die Potentiale in Natur und Modell dort merklich voneinander unterscheiden. Eine bessere Annäherung wäre die Annahme eines homogenen Rotationsellipsoids, etwa mit den Achsen  $a=b=4$  kpc und  $c=2$  kpc, auf das  $2/3$  bis  $3/4$  der Gesamtmasse entfällt. Die restliche Masse entfällt auf ein zum



ersten konzentrisches Rotationsellipsoid mit den Achsen  $a' = b' = 8 \text{ kpc}$  und  $c' = 1 \text{ kpc}$ . Der Unterschied der auf einen Haufen wirkenden Anziehungskraft, einmal von einer Punktmasse, zum anderen von zwei derartigen Ellipsoiden, wird wegen der viel besseren Annäherung im zweiten Fall auch gleichzeitig den Unterschied der Anziehungskräfte zwischen der wirklichen und der punktförmigen Galaxis beleuchten.

Die Rechnungen (vgl. [6]) ergeben, daß die Anziehungskraft des ersten Ellipsoids im Vergleich zu der einer massengleichen Punktmasse auf einen 12 kpc vom Zentrum entfernten Punkt im Äquator bzw. in der Rotationsachse um rund 4% zu groß bzw. zu klein ist. Beim zweiten Ellipsoid ergeben sich analog  $\pm 20\%$ . Hier ist die Annäherung naturgemäß nicht mehr so gut; weil sich aber die Masse dieses Ellipsoids zu der des ersten ungefähr wie 1:3 verhält, fallen die von ihm bedingten Abweichungen nicht so stark ins Gewicht. Da die Kugelhaufen zudem noch in allen Richtungen vom galaktischen Zentrum aus gesehen vorkommen, werden sich die durch unterschiedliche Anziehungskräfte bedingten und ohnehin kleinen Abweichungen im Mittel über eine größere Anzahl von Haufen zum guten Teil gegenseitig aufheben. Man darf daher dynamisch die Approximation der Galaxis durch eine Punktmasse (oder ein kugelsymmetrisches Sternsystem mit einem etwa dem mittleren Radius des galaktischen Kerns gleichenden Radius) in bezug auf Haufen in mehr als 12 kpc Entfernung vom Zentrum als eine gute erste Näherung bezeichnen.

Die Kugelhaufen können trotz geringer hin und wieder vorhandener Elliptizitäten ihrer Sternverteilungen in sehr viel besserer Näherung als Massenpunkte angesehen werden. Die Voraussetzung einer mittleren Masse  $\bar{m}$  ist sicher nicht richtig; sie muß jedoch infolge der Unkenntnis der Massen gemacht werden. Eine merkliche Änderung des nach (5) oder (6) erhaltenen Resultats ist indessen nicht zu erwarten, da sich die so entstehenden Abweichungen auch unter Berücksichtigung der „Gewichte“  $v_i^2$  und  $1/R_i$  gutteils gegenseitig aufheben werden. Dies ist sogar in vollem Umfang der Fall, wenn  $\bar{m}$  den beiden Bedingungen

$$\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m}) v_i^2 = 0 \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m}) \frac{1}{R_i} = 0 \quad (8)$$

genügt. Durch Einführung des unter den gemachten Voraussetzungen geltenden Energie-Integrals

$$v_i^2 = GM \left( \frac{2}{R_i} - \frac{1}{a_i} \right) \quad (9)$$

geht (7) unter Berücksichtigung von (8) in

$$\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m}) \frac{1}{a_i} = 0 \quad (10)$$

über.  $a_i$  ist die große Halbachse der Bahn des  $i$ -ten Kugelhaufens. Es muß also

$$\bar{m} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{a_i}} \quad (11)$$

sein, und nach (8) ebenso

$$\bar{m} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{R_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i}}. \quad (12)$$

(11) und (12) sind einmal Vorschriften zur Mittelbildung, zum anderen stellen sie in gegenseitiger Verbindung eine Bedingung zwischen den  $a_i$  und  $R_i$  dar. Für den Fall einer linearen Beziehung

$$m_i = m_0 + \nu \cdot a_i \quad (13)$$

mit den Konstanten  $m_0$  und  $\nu$  folgt aus (11)

$$\bar{m} = m_0 + \frac{\nu}{\frac{1}{\bar{a}}}. \quad (14)$$

## 2. Die Berechnung der Masse der Galaxis

Aus (6) wird man nach den vorangegangenen Überlegungen einen zuverlässigen Wert für  $M$  nur beim Vorhandensein einer genügend großen Zahl von Haufen in größeren Entfernungen erhalten. Man steht damit vor der Entscheidung, eine Grenzentfernung  $R_g$  festzulegen und nur Haufen mit  $R \geq R_g$  in die Rechnungen einzubeziehen. Wählt man ein großes  $R_g$ , dann wird die Zahl der Haufen klein, die Unsicherheit von  $M$  wegen der großen Streuung der  $u_i$  groß. Wählt man ein kleines  $R_g$ , etwa 4 kpc, dann erfaßt man zwar viel mehr Haufen, läuft aber Gefahr, ein zu kleines  $M$  zu bekommen. Das liegt daran, daß die wahren  $|v_i|$ , und im statistischen Durchschnitt damit auch die  $|u_i|$ , mit Annäherung an  $R_g$  in der wirklichen Galaxis kleiner sind als in der Punktmassengalaxis. Auch numerisch läßt sich das sehr einfach nachweisen, wenn man die  $u_i^2$  und  $1/R_i$  in (6) nach wachsenden  $1/R$  ordnet ( $i = 1, 2, \dots, k, \dots, n$ ) und die Summierungen sukzessive vom kleinsten ( $1/R_1$ ) bis zu jeweils einem immer größeren  $1/R_k$  durchführt. Es werden also, von

außen zum galaktischen Zentrum vorwärtsschreitend, immer mehr Haufen erfaßt.  $M$  wird dann immer kleiner und ist eine Funktion von  $1/R$ :

$$M = \frac{3}{G} \cdot \frac{\sum_{i=1}^k u_i^2}{\sum_{i=1}^k \frac{1}{R_i}} = f(k) = f\left(\frac{1}{R}\right). \quad (15)$$

Das Herausgreifen eines mehr oder weniger großen Teiles der Haufen aus allen ist erlaubt, weil die Wechselwirkungen der Haufen untereinander

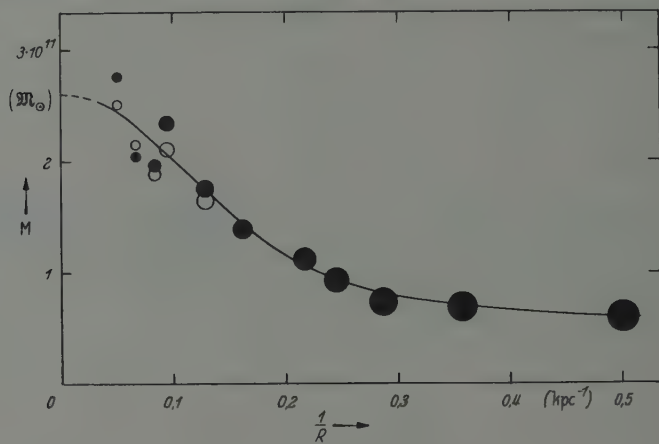


Fig. 1.  $M$  als Funktion von  $1/R$

vernachlässigbar klein sind. Die Extrapolation der Kurve  $M = f(1/R)$  in Richtung  $1/R \rightarrow 0$  wird dann den „richtigen“ Wert für  $M$  liefern.

Die zur numerischen Auswertung von (6) notwendigen  $R$  wurden aus den Entfernungen der Haufen von der Sonne gemäß [3], der Entfernung der Sonne vom galaktischen Zentrum  $r_{\odot} = 8,5$  kpc und den galaktischen Koordinaten der Haufen berechnet. Den  $u$  liegen die von MAYALL [5] gemessenen Radialgeschwindigkeiten zugrunde, die vom Einfluß der Apexbewegung der Sonne und der galaktischen Rotation des Zentroids  $v_c = 277$  km/sec befreit wurden. Da sich die hier gewählten  $r_{\odot}$  und  $v_c$  nur wenig von denen unterscheiden, die v. HOERNER [1] in seinen Rechnungen über die Bahnformen der Kugelhaufen verwandt hat, stimmen die  $R$  und  $u$  praktisch auch mit den v. HOERNERSchen überein. Eine neue Tabelle erübrigt sich daher.

Die nach (15) berechnete Funktion  $M = f(1/R)$  ist in Fig. 1 graphisch dargestellt. Um dabei noch überprüfen zu können, welchen Einfluß die Wahl von  $v_c$  auf das Ergebnis hat, ist für die Haufen mit kleinem  $1/R$  in einer zweiten Durchrechnung  $v_c = 216$  km/sec gesetzt worden. Die

sich auf die beiden verschiedenen  $v_c$  beziehenden Bildpunkte sind in Fig. 1 als Punkte bzw. Kreise eingezeichnet, deren Größe der Zahl der in die Summierungen einbezogenen Haufen proportional ist. Die beiden Bildpunkte links oben vertreten 8 Haufen, der rechte untere alle 47.

Wie man sieht, besitzt die Funktion tatsächlich den vorausgesagten Verlauf. Die Extrapolation nach  $1/R=0$  ist wegen der Streuung gerade in diesem entscheidenden Teil der Kurve zwar etwas unsicher, dürfte aber in der durchgeführten Art nicht unvernünftig sein, zudem man noch mit  $\lim_{1/R \rightarrow 0} \left( \frac{dM}{d(1/R)} \right) = 0$  rechnen kann, was in Fig. 2 auch empirisch besser zum Ausdruck kommt. Das Ergebnis ist  $M = 2,6 \cdot 10^{11} \mathcal{M}_\odot$ . Linear extrapoliert ergäben sich  $2,9 \cdot 10^{11} \mathcal{M}_\odot$ .

Ein anderes Auswertungsverfahren, bei dem das Material in vier Entfernungsguppen zu je 12 bzw. 11 Haufen zusammengefaßt wurde, erbringt an Hand von Fig. 2 nach Extrapolation  $M = 2,4 \cdot 10^{11} \mathcal{M}_\odot$ . Im Mittel ergibt sich nach dem Virialsatz also

$$M = 2,35 \cdot 10^{11} \mathcal{M}_\odot \quad (16)$$

mit einem formalen mittleren Fehler von 10%.

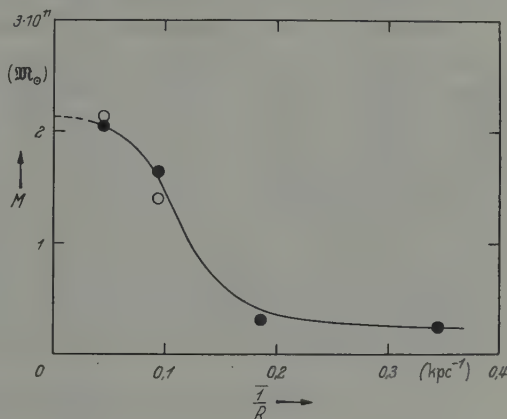


Fig. 2.  $M$  als Funktion von  $1/R$

Die durch die Wahl von  $v_c = 216$  km/sec bedingte Änderung des Verlaufs der Kurven in Fig. 1 und 2 — auch hier beziehen sich Punkte und Kreise auf  $v_c = 277$  bzw. 216 km/sec — würde recht klein sein. Die aus den Radialgeschwindigkeiten der Kugelhaufen abgeleitete Masse der Galaxis ist also recht unempfindlich gegen nicht zu große Änderungen der galaktischen Rotationsgeschwindigkeit.

Die hier erhaltene Masse (16) ist wesentlich größer als die von KURTH [2] unter der Voraussetzung von Punktmassen ermittelte:  $\approx 0,7 \cdot 10^{11} \mathcal{M}_\odot$ . Die Ursache dieses Unterschieds läßt sich jedoch leicht aufklären, wenn man bedenkt, daß KURTH die Galaxis eben auch für die ihr näheren Haufen als Punktmasse approximiert hat. Man darf daher das KURTHsche Ergebnis nicht mit dem hier extrapolierten vergleichen, sondern muß es vielmehr dem alle Haufen umfassenden gegenüberstellen, das in Fig. 1 durch den Punkt rechts unten repräsentiert wird:  $0,6 \cdot 10^{11} \mathcal{M}_\odot$ . Jetzt ist praktisch Übereinstimmung vorhanden. Man sieht hieran aber, wie die Methodik das Ergebnis beeinflußt. Mit

der besseren Approximation einer scheibenförmigen Galaxis erhielt KURTH  $\approx 1,8 \cdot 10^{11} M_{\odot}$ ; die Übereinstimmung mit (16) ist also viel besser.

Es fragt sich nun noch, welche äußere Genauigkeit man dem Ergebnis (16) zutrauen darf, und welche Verbesserung durch die Hinzunahme von weiteren Haufen, deren Radialgeschwindigkeiten heute noch unbekannt sind, später erwartet werden darf.

Aus dem Verlauf der Kurven in Fig. 1 und 2 darf man ohne weiteres schließen, daß  $M$  aller Wahrscheinlichkeit nach größer als  $2,0 \cdot 10^{11} M_{\odot}$  und kleiner als  $3,0 \cdot 10^{11} M_{\odot}$  ist. Eine Ungenauigkeit von mehr als  $\pm 0,5 \cdot 10^{11} M_{\odot}$ , also 20 bis 25 %, sollte kaum zu erwarten sein.

Durch die Einbeziehung weiterer Haufen in die Rechnungen kann auf Grund ihrer heute bekannten Gesamtzahl das Beobachtungsmaterial nur verdoppelt werden. Die abgeschätzte Ungenauigkeit würde dann auf etwa 16 % herunter gehen. Eine weitere Verkleinerung wäre nur dann möglich, wenn sich die Haufen mit zur Zeit noch unbekannten Radialgeschwindigkeiten überwiegend in größerer Entfernung von der Galaxis befänden, weil es auf diese in erster Linie bei der Extrapolation ankommt. Leider ist dies aber nicht der Fall; es handelt sich im Gegenteil für  $R \geq 15$  kpc nur um sieben mit unbekannten gegen 12 Haufen mit bekannten Radialgeschwindigkeiten. Es ist daher durch ihre spätere Hinzunahme keine wesentliche Genauigkeitssteigerung zu erwarten.

### 3. Pendelbahnen der kugelförmigen Sternhaufen

Wie PEREK [8] und v. HOERNER [1] gezeigt haben, sprechen verschiedene Argumente zugunsten langgestreckter, und nicht kreisähnlicher Bahnen der Kugelhaufen im zirkumgalaktischen Raum. Dieses Ergebnis soll extrem formuliert die wesentlichste Voraussetzung zu einer nochmaligen Bestimmung von  $M$  sein: die Bahnen mögen nicht nur langgestreckt, sondern geradlinig sein, die Haufen also durch das galaktische Zentrum pendeln. Da das Kraftfeld wiederum das einer Punktmasse sein soll, dürfen nach den früheren Ergebnissen auch nur die entfernteren Haufen ( $R \geq 12,0$  kpc) zur Massenbestimmung herangezogen werden.

Erfolgt die Pendelbewegung entlang der  $x$ -Achse, dann lautet die Bewegungsgleichung eines Haufens

$$\ddot{x} = -\frac{GM}{x^2}. \quad (17)$$

Auf die übliche Weise folgt hieraus für die Geschwindigkeit  $w$

$$w^2 = 2GM \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{A} \right). \quad (18)$$



$A$  ist die größte Elongation, die Amplitude der Pendelbewegung. Vom Zentrum bis zur Entfernung  $R$  braucht ein Haufen die Zeit

$$\left. \begin{aligned} t &= \frac{1}{\sqrt{2GM}} \int_0^R \frac{dx}{\sqrt{\frac{1}{x} - \frac{1}{A}}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2GM}} \left( -AR \sqrt{\frac{1}{R} - \frac{1}{A}} - \frac{A\sqrt{A}}{2} \arcsin \frac{A-2R}{A} + \frac{A\sqrt{A}}{2} \cdot \frac{\pi}{2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

und bis zur größten Elongation

$$T = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{A^3}{2GM}}. \quad (20)$$

Setzt man in (18)  $x=R$  und identifiziert man  $R$  wie bisher mit der augenblicklichen Entfernung des Haufens vom galaktischen Zentrum, dann läßt sich nach dieser Formel  $M$  nur dann bestimmen, wenn man erstens eine plausible Annahme über die Beziehung zwischen  $R$  und  $A$  macht, und zweitens  $w$  durch die auf eine ruhend gedachte Sonne bezogene Radialgeschwindigkeit  $u$  ersetzt.

Die erste Annahme kann nur statistischer Natur sein. Man könnte geneigt sein, ein mittleres  $A$  für alle Haufen anzunehmen. Dem widerspricht aber die vor einiger Zeit gefundene Zunahme der linearen Durchmesser der Haufen mit wachsendem  $R$  [4]. Dieser Effekt wäre unverständlich, wenn die Haufen alle bis zum selben  $A$  auspendeln würden. Da er aber doch aus den Beobachtungen folgt, muß man für jeden Haufen mit einem individuellen  $A$  rechnen.

Dazu werde angenommen, daß im statistischen Durchschnitt (das heutige)  $R$  die wahrscheinlichste Entfernung sei, daß ein Haufen also zwischen dem galaktischen Zentrum und seinem heutigen Ort genau so lange verweilt, wie zwischen letzterem und der größten Elongation. Es handelt sich also um eine dem wahrscheinlichen Fehler analoge Festlegung. Unter Verwendung von (19) und (20) soll daher

$$t_0^R = \frac{1}{2} T = t_R^A \quad (21)$$

in jedem Einzelfall sein. Das führt über

$$\int_0^R \frac{dx}{\sqrt{\frac{1}{x} - \frac{1}{A}}} = \frac{1}{2} \int_0^A \frac{dx}{\sqrt{\frac{1}{x} - \frac{1}{A}}} \quad (22)$$

zu der Gleichung

$$\arcsin(2\xi - 1) - 2\sqrt{\xi(1-\xi)} = 0 \quad (23)$$

mit  $\xi = R/A$ . Numerisch ergibt sich  $\xi = 0,836$ . Setzt man nun  $x = R$  und  $A = R/\xi$  in (18) ein, dann folgt

$$w^2 = 2 GM \frac{1 - \xi}{R} = 0,328 \frac{GM}{R}. \quad (24)$$

Bezeichnet man den Winkel galaktisches Zentrum—Haufen—Sonne mit  $\vartheta$ , dann ist

$$w = \frac{u}{\cos \vartheta}. \quad (25)$$

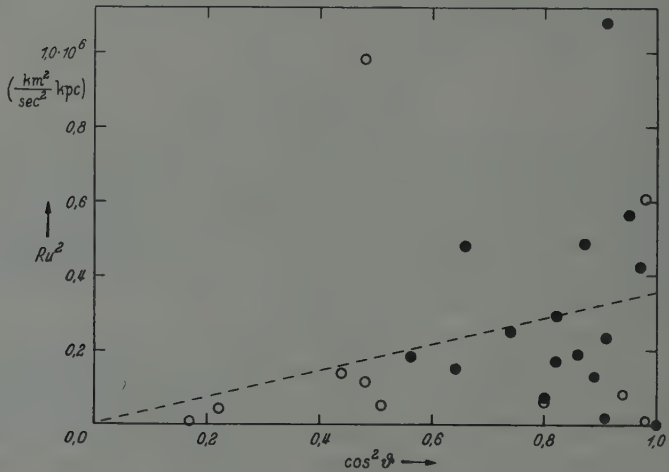


Fig. 3. Die Beziehung zwischen  $Ru^2$  und  $\cos^2 \vartheta$

Aus (24) und (25) folgt

$$\cos^2 \vartheta \cdot (0,328 \cdot GM) - Ru^2 = 0, \quad (26)$$

und hieraus nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$M = \frac{1}{0,328 \cdot G} \cdot \frac{[\cos^2 \vartheta \cdot Ru^2]}{[\cos^2 \vartheta \cdot \cos^2 \vartheta]} = (2,50 \pm 0,56) \cdot 10^{11} M_{\odot}. \quad (27)$$

Nach Gl. (26) soll  $Ru^2 \sim \cos^2 \vartheta$  sein. Wie weit das der Fall ist, geht anschaulich aus Fig. 3 hervor, in der  $Ru^2$  als Funktion von  $\cos^2 \vartheta$  für alle Haufen mit  $R \geq 7,0$  kpc dargestellt ist. Die vollen Punkte betreffen die Haufen mit  $R \geq 12,0$  kpc.

Die Korrelation zwischen  $Ru^2$  und  $\cos^2 \vartheta$  ist schlecht; der Korrelationskoeffizient beträgt für die Haufen mit  $R \geq 12$  kpc nur  $0,14 \pm 0,17$ . Demgegenüber ist der mittlere Fehler von  $M$  in (27) relativ klein. Beides scheint sich zu widersprechen. Man darf hierbei aber nicht übersehen, daß die Ausgleichende nach dem nicht frei gewählten, sondern aus den Rechnungen folgenden Ausgleichungsansatz (26) mit durch den Nullpunkt

gehen muß. Damit wird ihr Verlauf durch das mit seinem Schwerpunkt abseits liegende (natürliche) Streufeld sicherer.

Die Übereinstimmung der so auf verschiedenen Wegen erhaltenen Ergebnisse (16) und (27) ist sehr gut; die jeweils gemachten Voraussetzungen und die angewandten Verfahren erweisen sich dadurch nochmals als berechtigt, sie bestätigen sich gewissermaßen gegenseitig. Der mittlere Fehler des Gesamtmittels

$$M = 2,4 \cdot 10^{11} M_{\odot}$$

überschreitet nach allem Ermessen 20% nicht. Mit einer systematischen Änderung dieses Gesamtmittels muß man jedoch in erster Linie dann rechnen, wenn die den Entfernungsbestimmungen der Haufen zugrunde liegenden absoluten Helligkeiten der RR Lyrae-Sterne eine merkliche Änderung erfahren würden.

Herrn Dr. FRICKE möchte ich für anregende Diskussionen herzlich danken.

### Literatur

- [1] HOERNER, S. v.: Z. Astrophys. **35**, 255 (1955). — [2] KURTH, R.: Z. Astrophys. **28**, 60 (1950). — [3] LOHMANN, W.: Z. Astrophys. **30**, 234 (1952). — [4] LOHMANN, W.: Z. Astrophys. **32**, 298 (1953). — [5] MAYALL, N. U.: Astrophysic. J. **104**, 290 (1946). — [6] MOULTON, F. R.: An Introduction to Celestial Mechanics, S. 123. New York: McMillan & Co. 1902. — [7] PAHLEN, E. v. D.: Lehrbuch der Stellarstatistik, S. 821. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1937. — [8] PEREK, L.: Contrib. Astr. Inst. Brno **1**, Nr. 12 (1954).

From the Physics Department, Purdue University, Lafayette, Indiana, USA.  
Head: Dr. K. LARK-HOROVITZ

## Zur dielektrischen Dispersion polarer Flüssigkeiten\*

Von

ERICH SCHULZ-DU BOIS\*\*

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 15. September 1955)

Die von MECKBACH über den gesamten Dispersionsbereich gemessenen  $DK$ -Werte von  $\alpha$ -Bromnaphthalin werden analysiert. Ein langwelliger Dispersionsanteil wird als DEBYESche Relaxationserscheinung gedeutet, während ein kurzwelliger, kleinerer Anteil in Übereinstimmung mit SAXTON einer FRÖHLICHschen Resonanz zugeschrieben wird.

### Problemstellung

Bisher ist nur bei einer sehr beschränkten Zahl polarer Flüssigkeiten der Verlauf der komplexen  $DK$ ,  $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ , über den ganzen Dispersionsbereich mit genügender Genauigkeit gemessen worden. Wo solche Messungen vorliegen, können verschiedene offene Probleme beantwortet werden; einige von diesen lassen sich in einfacher Form an Hand von Gl. (1) aufführen.

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \sum_i \varepsilon_{si} / [1 + (\lambda_{si}/\lambda)^2], \quad (1a)$$

$$\varepsilon'' = \sum_i \varepsilon_{si} (\lambda_{si}/\lambda) / [1 + (\lambda_{si}/\lambda)^2]. \quad (1b)$$

Hierin wird  $\varepsilon_{si}$  Sprunggröße genannt,  $\lambda_{si} = 2\pi c \tau_{si}$  ist die Sprungwellenlänge,  $\tau_{si}$  die entsprechende Relaxationszeit und  $\lambda$  die Wellenlänge.

Gl. (1) mit nur einem Summanden ist die ursprüngliche DEBYESche Formel [1]. Solange nur ein Relaxationsphänomen zur Dispersion beiträgt, ist Gl. (1) eine gute Näherung an den Dispersionsverlauf auch bei Berücksichtigung des inneren Feldes z.B. nach ONSAGER oder KIRKWOOD.

PERRIN [5] hat das Auftreten von zwei oder drei Relaxationszeiten entsprechend einer zwei- oder dreigliedrigen Summe in Gl. (1) vorhergesagt, wenn das Dipolmoment eines polaren Moleküls zwei oder drei Komponenten in den Hauptachsenrichtungen eines die Molekülgestalt approximierenden Ellipsoids hat. Allerdings fallen in praxi diese Relaxationszeiten eng zusammen, wenn nicht das Molekül sehr beträchtliche Asymmetrie aufweist.

\* Herrn Professor Dr. M. CZERNY in Dankbarkeit zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Anschrift: z. Z. Frankfurt a. M.-Eschersheim, Altheimstr. 4.

Während bisher nur Relaxationserscheinungen der von DEBYE erstmalig gedeuteten Art erwähnt werden, wies FRÖHLICH [2] darauf hin, daß in polaren Flüssigkeiten mit einer zweiten Dispersionserscheinung von Resonanzcharakter zu rechnen ist. Die Ursache dieser Resonanz sind die rücktreibenden Bindungskräfte, die die Moleküle in quaskristalliner Nahordnung festhalten. Resonanzschwingungen dieser Art in einer Flüssigkeit werden stark aperiodisch gedämpft sein. Dann läßt sich die strenge Resonanzformel FRÖHLICHs durch die einfachere Form eines Summanden der Gl. (1) annähern, wobei die Dämpfungszeitkonstante  $\tau_R$  der Resonanz formal die Relaxationszeit  $\tau_s$  ersetzt. Diese Resonanz macht sich bei kürzeren Wellen bemerkbar als die Relaxationserscheinung.

Eine analytische Auswertung von Meßwerten nach (1) ergibt zunächst Sprunggrößen und -wellenlängen, die dann durch die PERRINSche Theorie, eventuell auch durch eine bisher noch nicht erwähnte kontinuierliche Verteilung von Relaxationszeiten oder durch die FRÖHLICHsche Resonanz erklärt werden können. Besonders der letzte Punkt ist interessant, da hierüber experimentelle Arbeiten noch kaum vorliegen.

### Bisherige Arbeiten

LANE und SAXTON [3] haben vorliegende  $DK$ -Werte von Wasser, Methyl- und Äthylalkohol durch Messungen bei 3,2, 1,24 und 0,62 cm vervollständigt. Die theoretische Analyse durch SAXTON [6] zeigt, daß die verfügbaren Daten bei allen drei Substanzen zwanglos durch Gl. (1) mit zwei Summanden wiedergegeben werden können. Der größere, langwellige Summand wird als DEBYESche Relaxation und ein sehr viel kleinerer, kurzwelligerer Anteil als FRÖHLICHsche Resonanz gedeutet.

MECKBACH [4] hatte die dielektrischen Konstanten des  $\alpha$ -Bromnaphthalins über praktisch den gesamten Dispersionsbereich bestimmt und gefunden, daß die Meßwerte sich nicht durch einen Summanden in Gl. (1) darstellen lassen. MECKBACH selbst führte dies auf das Vorliegen mehrerer Relaxationszeiten zurück. Es soll in der vorliegenden Arbeit versucht werden, diese Meßwerte MECKBACHs zu analysieren.

### Gang der Auswertung

Es zeigte sich bei ersten Rechenversuchen, daß nur zwei Summanden in (1) genügen, um die Meßwerte von  $\epsilon'$  analytisch darzustellen. Von einer durch Probieren gefundenen, bereits guten rechnerischen Approximation ausgehend wurden die Parameter mit der Methode der kleinsten Quadrate verbessert. Es ergab sich ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Meßwerten und analytischer Approximation (mit den Parametern  $\epsilon_0 = 2,747$ ,  $\epsilon_{s1} = 1,695$ ,  $\lambda_{s1} = 18,3$  cm,  $\epsilon_{s2} = 0,443$ ,  $\lambda_{s2} = 2,09$  cm)



bei einer mittleren Abweichung von 0,005, d.h. weniger als die Strichbreite der graphischen Darstellung.

Die Anpassung von vier Parametern an die Meßkurve für  $\epsilon''$  ist nicht ohne weiteres möglich, da die Meßwerte nur etwa über eine Zehnerpotenz vorliegen. Es wurden deshalb die Werte für  $\epsilon_{s2}$  und  $\lambda_{s2}$  übernommen und nur  $\epsilon_{s1}$  und  $\lambda_{s1}$  mit kleinsten Quadraten abgeglichen. Es ergab sich wiederum Übereinstimmung von gemessenen und gerechneten Werten (mit den Parametern  $\epsilon_{s1}=1,696$  und  $\lambda_{s1}=14,25$  cm) bei den gleichen Toleranzen.

Der Unterschied in den beiden Werten für  $\lambda_{s1}$  um etwa 25% ist offenbar auf Meßfehler zurückzuführen. Es kann nämlich ganz allgemein aus der Gültigkeit der KRAMERS-KRONIG-Beziehungen, die  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  miteinander verknüpfen und für Gl. (1) erfüllt sind, gefolgert werden, daß  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  die gleichen Entwicklungsparameter haben müssen. Ein gemeinsamer Abgleich für  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  mit kleinsten Quadraten ergab  $\epsilon_0=2,747$ ,  $\epsilon_{s1}=1,682$ ,  $\lambda_{s1}=16,35$  cm,  $\epsilon_{s2}=0,443$  und  $\lambda_{s2}=2,09$  cm.

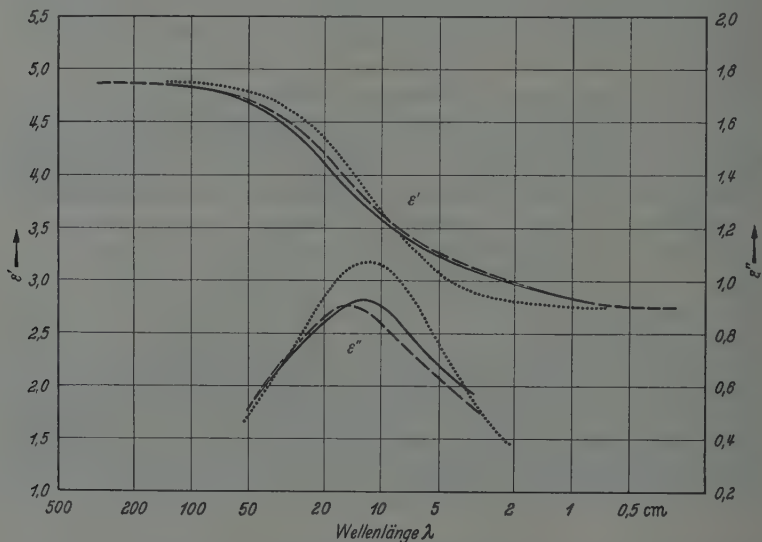


Fig. 1. Real- und Imaginärteil der DK von  $\alpha$ -Bromnaphthalin. Ausgezogen: Meßwerte nach MECKBACH [4]; gestrichelt: analytische Approximation mit zwei Sprungwellenlängen ( $\epsilon_0=2,747$ ,  $\epsilon_{s1}=1,682$ ,  $\lambda_{s1}=16,36$  cm,  $\epsilon_{s2}=0,443$ ,  $\lambda_{s2}=2,09$  cm); punktiert: berechnete Dispersionskurven mit nur einer Sprungwellenlänge ( $\epsilon_0=2,75$ ,  $\epsilon_s=2,15$ ,  $\lambda_s=12$  cm)

Die mit diesen Parametern berechneten Kurven sind zusammen mit den Meßwerten MECKBACHS in Fig. 1 aufgetragen. Die Abweichung zwischen beiden ist im Mittel etwa 0,04 und mit den von MECKBACH angegebenen Fehlergrenzen vereinbar. Die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten, in Fig. 1 noch verdeutlicht durch die Eintragung

von berechneten Kurven mit nur einer Sprungwellenlänge ( $\lambda_s = 12$  cm,  $\epsilon_s = 2,15$ ), darf als Bestätigung für das Vorliegen zweier Sprungwellenlängen angesehen werden.

### Diskussion

Zur Erklärung des Auftretens zweier Sprungwellenlängen darf die PERRINSche Theorie nicht herangezogen werden. Zwar besitzt das Dipolmoment von  $\alpha$ -Bromnaphthalin zwei Komponenten in bezug auf die Längsachse des Moleküls, aber es ist zu erwarten, daß die beiden Relaxationszeiten praktisch identisch sind, da für beide die maßgebliche Drehbewegung mit der geringsten Reibung die gleiche ist, nämlich die in der Molekülebene. Es steht aber nichts im Wege, die Sprungwellenlänge bei 16 cm mit der DEBYEschen Relaxationserscheinung zu identifizieren.

Die kleinere Sprungwellenlänge kann einer FRÖHLICHschen Resonanz zugeordnet werden. Auch ohne quantitative Modelle von dieser Resonanz läßt sich erwarten, daß bei der größeren Masse und dem geringeren Dipolmoment des  $\alpha$ -Bromnaphthalin-Moleküls die Sprunggröße  $\epsilon_{s2}$  kleiner und die Sprungwellenlänge  $\lambda_{s2}$  größer sein wird als bei Wasser, Methyl- oder Äthylalkohol. Zum Vergleich sind die Werte SAXTONs für diese Substanzen mit den hier gewonnenen in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Substanz und optische DK	$\epsilon_0$	Sprunggrößen der DEBYEschen Relaxation		Sprunggrößen der FRÖHLICHschen Resonanz	
		$\epsilon_{s1}$	$\lambda_{s1}$	$\epsilon_{s2}$	$\lambda_{s2}$
Wasser* . . . . .	1,8	80,4	1,90 cm	3,1	70 $\mu$
Methylalkohol* . . . .	2,0	27	10,9 cm	4,0	2,5 mm
Äthylalkohol* . . . .	2,0	21	32 cm	2,2	5 mm
$\alpha$ -Bromnaphthalin . .	2,75	1,70	16 cm	0,44	2,1 cm

\* Werte nach SAXTON [6].

Diese Arbeit wurde angeregt durch Diskussionen mit den Herren Professor Dr. R. HONERJÄGER, jetzt Berlin, und Dr. W. MECKBACH, jetzt in Argentinien, wofür ihnen auch an dieser Stelle gedankt sei. Herrn Professor Dr. R. PLATZMAN, Purdue University, ist für einige sehr wertvolle Hinweise und Herrn Dipl.-Ing. H. SCHULZ-DU BOIS für die Durchführung einiger numerischer Rechnungen zu danken.

### Literatur

- [1] DEBYE, P.: Polare Molekeln. New York: The Chemical Catalog Co. 1929. —  
 [2] FRÖHLICH, H.: Theory of Dielectrics. Oxford: Clarendon Press 1949. —  
 [3] LANE, J. A., and J. A. SAXTON: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **213**, 400 (1952). —  
 [4] MECKBACH, W.: Z. Physik **131**, 331 (1952). — [5] PERRIN, F.: J. de Phys. **5**, 497 (1934). — [6] SAXTON, J. A.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **213**, 473 (1952).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Frankfurt a.M.

## Verallgemeinerung eines Theorems von BLOCH\*

Von

DIETER PFIRSCH

(Eingegangen am 3. Oktober 1955)

Es wird gezeigt, daß sich ein Theorem von BLOCH, nach dem der Zustand tiefster freier Energie ein stromloser Zustand ist, zu einem allgemeinen quantentheoretischen Satz verallgemeinern läßt. Besondere Betrachtung finden dabei gewisse gehemmte thermische Gleichgewichte.

### 1. Einleitung

Es gibt einige Versuche, die Supraleitung dadurch zu erklären, daß in gewissen Fällen stromführende Zustände eine niedrigere freie Energie besitzen sollen, als stromlose [5], [3]. Dem steht ein Theorem von F. BLOCH [1] entgegen. Einen ausführlichen Beweis dieses Theorems hat D. BOHM [2] gegeben, der die COULOMBSche und magnetische Wechselwirkung zwischen den Elektronen in ruhendem Gitter berücksichtigt. H. HAKEN [4] zeigte, daß der Satz auch bei beliebiger nichtretardierter Wechselwirkung zwischen den Elektronen und deren Kopplung mit den harmonischen Schallquanten eines sonst idealen Gitters gilt, wobei er sich für  $T \neq 0$  auf BOHM bezieht. Die vorliegende Arbeit dient dem Zweck, zu zeigen, daß der BLOCHsche Satz ein ganz allgemeiner Satz der Quantentheorie ist und nicht auf irgendwie spezialisierte Systeme beschränkt ist, außer, und das ist eigentlich in der Aussage des Satzes schon gegeben, daß das System stationäre Zustände besitzen soll. Die Verallgemeinerung führt natürlich dazu, daß der Satz einen formalen Charakter erhält. Dadurch wird aber gleichzeitig die Beweisführung in mathematischer Hinsicht durchsichtiger.

### 2. Beweis des verallgemeinerten Theorems von BLOCH

a) *Der Stromausdruck und die Bedingungen für die Existenz eines stationären linearen Stromes.* Es wird angenommen, daß der HAMILTON-Operator  $H$  stationäre Zustände zuläßt. Dann wird in der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung

$$(H - E) \psi = 0 \quad (1)$$

der stets mögliche Ansatz — und das ist nur ein formaler Trick —

$$\psi = e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{q}} u_{\mathbf{R}} \quad (2)$$

---

\* F. HUND und M. CZERNY zum 60. Geburtstag gewidmet.

gemacht. Darin bedeutet  $\Re$  den Ladungsschwerpunkt der betrachteten Ladungen,  $\Re$  soll einem Kontinuum angehören.  $u_{\Re}$  erfülle dabei die Bedingung

$$\langle e^{-i\Re} u_{\Re}^*, H e^{i\Re} \text{grad}_{\Re} u_{\Re} \rangle = \langle H e^{-i\Re} u_{\Re}^*, e^{i\Re} \text{grad}_{\Re} u_{\Re} \rangle. \quad (2a)$$

Das bedeutet für endlich ausgedehnte Wellenfunktionen keinerlei Einschränkung. Bei unendlich ausgedehnten Wellenfunktionen existiert entweder ein Translationsoperator, dann muß  $u_{\Re}$  gegenüber diesem Operator invariant sein — der Fall ist z. B. gegeben bei den BLOCHschen und HAKENSchen Eigenfunktionen — oder es besteht keine Translationsinvarianz, dann kann man zur Definition von Randbedingungen das System zunächst künstlich periodisch machen, so daß wieder die Verhältnisse des vorangehenden Falles gegeben sind, und hat am Ende die Periodenlänge wieder gegen unendlich gehen zu lassen. Die Beziehung (2a) zeichnet daher kein spezielles physikalisches System aus. Zu jedem  $\Re$  aus dem genannten Kontinuum gibt es somit ein  $u_{\Re}$ , das natürlich speziell die Form

$$e^{-i\Re} u \quad (3)$$

mit  $u$  unabhängig von  $\Re$  haben kann, und ein  $E(\Re)$ , wobei aber speziell

$$\text{grad}_{\Re} E \equiv 0 \quad (3a)$$

sein mag. Da somit (1) identisch in  $\Re$  gilt, kann man bilden

$$\langle \psi^* \text{grad}_{\Re} [(H - E) \psi] \rangle = 0. \quad (4)$$

Daraus folgt unter Ausnützung der Hermitizität von  $H$

$$\frac{i}{\hbar} \overline{(H\Re - \Re H)} = \dot{\Re} = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_{\Re} E(\Re). \quad (5)$$

Dies ist eine aus der Elektronentheorie der Kristalle bekannte Form für den Strom. Wenn dieser Stromausdruck auch nur formalen Charakter an dieser Stelle besitzt, so liest man aus ihm doch eine Bedingung für die Existenz eines stationären linearen Stroms ab, daß nämlich  $\psi$  die Form (2) haben muß, ohne daß (3a) gilt. Ein System z. B., das einen elektrischen Widerstand besitzt, darf also ohne elektrisches Feld keine Eigenfunktionen der Form (2) ohne (3a) haben; Elektronen in einem Atom können keinen Translationsstrom bilden; für sie gilt aber stets (3), so daß  $E$  nicht von  $\Re$  abhängt und somit nach (5)  $\dot{\Re} = 0$  ist. Die formale Beziehung (5) gestattet aber vor allem einen ganz allgemeinen Beweis des BLOCHschen Theorems.

b) *Allgemeiner Beweis des BLOCHschen Theorems.* Für den absoluten Nullpunkt der Temperatur stellt offensichtlich Gl. (5) bereits den Beweis dar. D. BOHM [2] zeigte weiter, daß im stromlosen Fall die freie Energie

auch für  $T \neq 0$  ein Minimum besitzt, wenn es zu jedem stromführenden Zustand einen benachbarten Zustand geringerer innerer Energie gibt. Dies ist aber durch (5) garantiert, so daß damit auch der Beweis für  $T \neq 0$  geliefert ist. Es ist aber im Interesse einer größeren Klarheit nützlich, den Fall  $T \neq 0$  noch einmal auf andere Weise, als BOHM es tut, durchzudiskutieren. Zunächst ist der Temperaturbegriff klarzustellen und damit die Statistik. Diese kann nur in der Form vorgenommen werden, daß das gesamte System als Glied einer kanonischen Gesamtheit betrachtet wird. Dann können wir einmal das vollständige thermische Gleichgewicht dieser Gesamtheit untersuchen oder aber gehemmte Gleichgewichte. Dabei wird, wie sich gleich zeigen wird, eigentlich nur interessieren, ob bezüglich  $\mathfrak{R}$  ein vollständiges thermisches Gleichgewicht besteht, oder ob  $\mathfrak{R}$  als gute Quantenzahl behandelt werden soll. Wir beginnen mit dem ersten Fall.

Betrachtet wird die Funktion (= freie Energie einer kanonischen Gesamtheit im thermischen Gleichgewicht)

$$F = -kT \ln \sum_l e^{-\frac{E_l}{kT}}; \quad (6)$$

$l$  durchlaufe alle Werte aller Quantenzahlen unseres Systems oder wenigstens alle Werte von  $\mathfrak{R}$ . Dann gilt in gleicher Weise, wenn auch  $l'$  all diese Werte durchläuft,

$$F = -kT \ln \sum_{l'} e^{-\frac{E_{l'}}{kT}}. \quad (7)$$

Sei nun

$$E_{l'} = E_l + \delta E_l \quad (8)$$

möglich mit infinitesimalen  $\delta E_l$  derart, daß  $l'$  alle genannten Werte durchläuft, wenn dies  $l$  tut; dann gilt

$$0 = \delta F = \frac{\sum_l \delta E_l e^{-\frac{E_l}{kT}}}{\sum_l e^{-\frac{E_l}{kT}}}. \quad (9)$$

Ein zulässiges  $\delta E_l$  ist nun

$$\delta E_l = \text{grad}_{\mathfrak{R}} E_l \cdot \delta \mathfrak{R}, \quad (10)$$

$\delta \mathfrak{R}$  identisch für alle  $l$ , sonst beliebig. Damit ist aber

$$(\dot{\mathfrak{R}})_{\text{Mittel}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\sum_l \text{grad}_{\mathfrak{R}} E_l e^{-\frac{E_l}{kT}}}{\sum_l e^{-\frac{E_l}{kT}}} = 0. \quad (11)$$



Es ergibt sich also, daß im thermischen Gleichgewicht, wenn dies wenigstens die Quantenzahl  $\mathfrak{R}$  umfaßt, der mittlere Strom verschwindet. Thermisches Gleichgewicht heißt aber Minimum der freien Energie, so daß damit der BLOCHSche Satz bewiesen ist. Man erkennt weiter, daß bei gehemmten Gleichgewichten durchaus ein von Null verschiedener Strom existieren kann. Es ist in diesem Zusammenhang instruktiv, (11) noch auf eine andere Art abzuleiten. Dazu betrachten wir einen Ausdruck

$$G = \sum_l g(E_l) \quad (12)$$

und bilden obige Variation

$$0 = \delta G = \sum_l g'(E_l) \text{grad}_{\mathfrak{R}} E_l \cdot \delta \mathfrak{R}. \quad (13)$$

Da hierin  $g'$  eine beliebige Funktion der  $E_l$  sein darf, gilt

$$\sum_{E_l = \text{const}} \text{grad}_{\mathfrak{R}} E_l = 0. \quad (14)$$

Der mittlere Strom zu einem festen  $E_l$  verschwindet also bei jedem quantenmechanischen System, das stationäre Zustände erlaubt. Da im vollständigen thermischen Gleichgewicht jeder Zustand gleicher Energie gleich wahrscheinlich verwirklicht ist, ergibt sich wiederum das BLOCHSche Theorem.

Soweit die Aussagen für das wenigstens bezüglich  $\mathfrak{R}$  vollständige thermische Gleichgewicht. Im Zusammenhang mit einem Strom interessiert dann nur noch ein bezüglich  $\mathfrak{R}$  gehemmtes Gleichgewicht. In diesem Fall schreiben wir statt (6)

$$F(\mathfrak{R}) = -kT \ln \sum_{\lambda} e^{-\frac{E_{\lambda}(\mathfrak{R})}{kT}}, \quad (15)$$

wobei jetzt  $\lambda$  höchstens alle Werte aller Quantenzahlen außer  $\mathfrak{R}$  durchläuft. Die freie Energie wird damit eine Funktion von  $\mathfrak{R}$ . Wir können dann bilden

$$\frac{1}{\hbar} \text{grad}_{\mathfrak{R}} F(\mathfrak{R}) = \frac{\sum_{\lambda} \frac{1}{\hbar} \text{grad}_{\mathfrak{R}} E_{\lambda}(\mathfrak{R}) e^{-\frac{E_{\lambda}(\mathfrak{R})}{kT}}}{\sum_{\lambda} e^{-\frac{E_{\lambda}(\mathfrak{R})}{kT}}} = (\dot{\mathfrak{R}}(\mathfrak{R}))_{\text{Mittel}}. \quad (16)$$

Der Strom folgt also in diesem Fall für  $T \neq 0$  durch dieselbe Operation aus der freien Energie wie für  $T=0$  aus der Energie. Da  $\mathfrak{R}$  als gute Quantenzahl betrachtet wurde, existiert also jetzt gegebenenfalls ein stationärer Strom. Doch ist wiederum das Minimum der freien Energie

durch einen stromlosen Zustand gegeben. Damit ist das BLOCHsche Theorem in der allgemeinsten möglichen Form bewiesen, so daß es nunmehr den Charakter eines allgemeinen quantentheoretischen Satzes besitzt.

### Literatur

- [1] BLOCH, F.: Anhang zu L. BRILLOUIN, J. Phys. Radium **4**, 334 (1933). — [2] BOHM, D.: Phys. Rev. **75**, 502 (1949). — [3] BORN, M., and K.C. CHENG: Nature, Lond. **161**, 1017 (1948). — [4] HAKEN, H.: Z. Naturforsch. **8a**, 228 (1954). — [5] HEISENBERG, W.: Z. Naturforsch. **3a**, 65 (1948) und folgende Arbeiten von HEISENBERG und KOPPE.
-

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a.M.

## Über die Bestimmung der optischen Konstanten $n, \kappa$ aus Reflexionsmessungen \*

Von  
N. NEUROTH

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. September 1955)

Es werden Erfahrungen und Erweiterungen über eine Methode mitgeteilt, die optischen Konstanten  $n, \kappa$  im Gebiet anormaler Dispersion aus Reflexionsmessungen zu bestimmen.

Im Gebiet starker Absorption, z.B. der ultraroten Eigenfrequenz, ist die Bestimmung der optischen Konstanten, des Brechungsindex  $n$  und des Absorptionsindex  $\kappa$ , aus Durchlässigkeitsmessungen sehr erschwert, weil man extrem dünne Schichten benötigt (Größenordnung  $0,5 \mu$ ). Man ist jedoch nicht nur auf Durchlässigkeitsmessungen angewiesen, sondern man kann die optischen Konstanten auch aus Reflexionsmessungen erhalten. Die Reflexion des Lichtes an der planen Oberfläche eines Mediums erfolgt nach den FRESNELSchen Formeln:

$$r_{\perp} = \frac{\sin^2(\alpha - \beta)}{\sin^2(\alpha + \beta)}, \quad r_{\parallel} = \frac{\tan^2(\alpha - \beta)}{\tan^2(\alpha + \beta)}.$$

Dabei bedeutet  $r_{\perp}, r_{\parallel}$  das Reflexionsvermögen von senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht (Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors).  $\alpha$  ist der Einfallswinkel,  $\beta$  der Brechungswinkel. Beide hängen zusammen durch das Brechungsgesetz:  $\sin \alpha = n \cdot \sin \beta$ , das auch dann gilt, wenn das Medium stark absorbiert und somit der Brechungsindex komplex wird:  $n' = n(1 - i\kappa)$ .  $\kappa$  ist definiert durch:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{4\pi n\kappa}{\lambda} \cdot d\right).$$

Eliminiert man in den FRESNELSchen Formeln  $\beta$  mit Hilfe des Brechungsgesetzes, so erhält man das Reflexionsvermögen  $r = f(n, \kappa, \alpha)$  in Abhängigkeit von den optischen Konstanten und dem Einfallswinkel \*\*. Zur Bestimmung der *zwei* optischen Konstanten braucht man zwei verschiedene Reflexionswerte, entweder solche von zwei Einfallswinkeln oder solche von verschieden polarisiertem Licht. Im Prinzip ist jede

\* Herrn Professor M. CZERNY zum 60. Geburtstag.

\*\* Handbuch der Physik, Bd. XX, S. 242.

Kombination von zwei der folgenden sechs Größen zur Bestimmung von  $n, \kappa$  geeignet:

$$\begin{aligned} r_1 &= f(\alpha_1, n, \kappa), & r_{\perp 1} &= g(\alpha_1, n, \kappa), & r_{\parallel 1} &= h(\alpha_1, n, \kappa), \\ r_2 &= f(\alpha_2, n, \kappa), & r_{\perp 2} &= g(\alpha_2, n, \kappa), & r_{\parallel 2} &= h(\alpha_2, n, \kappa). \end{aligned}$$

Es wurde festgestellt, daß die Genauigkeit der  $n, \kappa$ -Bestimmung nicht in allen Fällen die gleiche ist. Daher wird weiter unten diskutiert, welche dieser Kombinationen am vorteilhaftesten sind, und zwar einmal im Hinblick auf die Genauigkeit der  $n, \kappa$ -Bestimmung und zum andern im Hinblick darauf, welche Kombination experimentell besonders einfach ist.

Diese Ausdrücke sind nicht explizit nach  $n$  und  $\kappa$  auflösbar. Daher wendet man rechnerische Näherungsmethoden<sup>1</sup> oder graphische Verfahren<sup>2,3,\*</sup> an. Die letzteren haben den Vorzug, allgemeiner anwendbar zu sein. Hier wurde das Verfahren von ŠIMON angewandt. Er hat das Reflexionsvermögen bei den Einfallswinkeln 20° und 70° berechnet und zwar für natürliches und für senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht. Hierbei ergibt sich die Möglichkeit, durch Messungen bei nur zwei Einfallswinkeln aber verschiedenem Polarisationszustand die optischen Konstanten auf mehreren voneinander unabhängigen Wegen zu bestimmen.

Fig. 1 zeigt im oberen Teil die gemessenen Reflexionsspektren von Wirtschaftsglas (ein gewöhnliches Silikatglas) bei 70° und 20° Einfallswinkel je mit parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht, im unteren Teil den Verlauf der optischen Konstanten  $n, \kappa$ , ausgewertet nach verschiedenen Kombinationen. Das Spektralgebiet erstreckt sich von 7 bis 12  $\mu$ , das ist das Gebiet der ultraroten Eigenschwingung des  $\text{SiO}_2$ . Betrag und Verlauf des Reflexionsvermögens ändern sich mit dem Einfallswinkel und auch — vor allem bei großen Einfallswinkeln — mit dem Polarisationszustand. Darauf beruht gerade diese Methode der Bestimmung der optischen Konstanten. Das Reflexionsvermögen für natürliches Licht  $r$  ist jeweils das arithmetische Mittel aus  $r_{\perp}$  und  $r_{\parallel}$  (nicht eingezeichnet).

Das Verfahren ist immer eindeutig, wenn die Reflexionswerte genau sind. Wird jedoch eine gewisse Genauigkeitsgrenze nicht eingehalten, so ist das nicht mehr der Fall. Je nachdem welche der oben erwähnten Kombinationen man benutzt und in welchem Bereich der  $n, \kappa$ -Werte man sich befindet, wird von der Messung des Reflexionsvermögens verschieden große Genauigkeit gefordert. Die Kombination mit den gering-

\* Eine etwas abgewandelte Methode, siehe AVERY: Proc. Phys. Soc. Lond. **65**, 425 (1952).

<sup>1</sup> BOECKNER: J. Opt. Soc. Amer. **19**, 7 (1925).

<sup>2</sup> TOUSEY: J. Opt. Soc. Amer. **29**, 235 (1939).

<sup>3</sup> ŠIMON: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 336 (1951).

sten Genauigkeitsanforderungen ist die Bestimmung aus dem Reflexionsvermögen für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht ( $70_{\parallel}^{\circ}$  und  $20_{\parallel}^{\circ}$ ). In einem großen Bereich ist die Bestimmung aus den Reflexionsvermögen

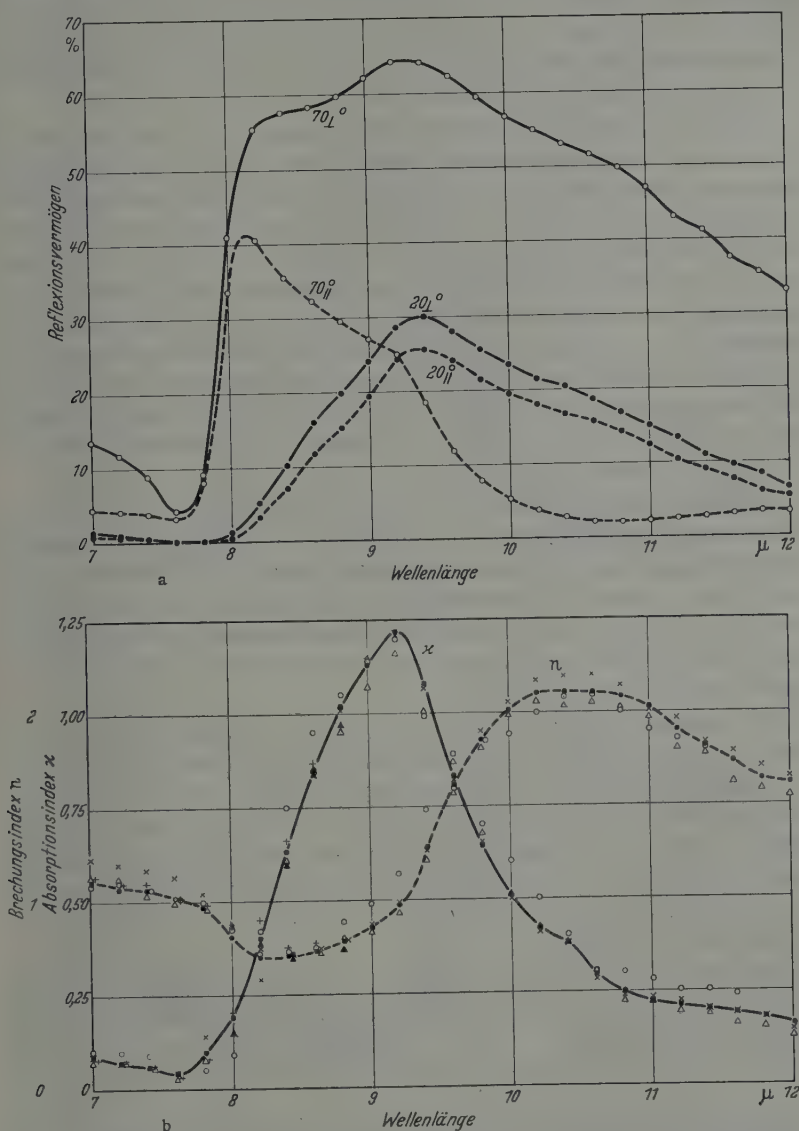


Fig. 1 a u. b. Wirtschaftsglas; oben: Reflexionsvermögen bei  $70^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  Einfallswinkel, je für parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht; unten: Verschiedene Bestimmungen von  $n, \kappa$  (Genauigkeit der Methode). Auswertung:  $\bullet$  aus  $70_{\parallel}^{\circ}$  und  $20_{\parallel}^{\circ}$ ,  $\times$  aus  $70_{\parallel}^{\circ}$  und  $20_{\perp}^{\circ}$ ,  $\triangle$  aus  $70_{\parallel}^{\circ}$  und  $70_{\perp}^{\circ}$ ,  $\blacktriangle$  aus  $70_{\perp}^{\circ}$  und  $20_{\parallel}^{\circ}$ ,  $+$  aus  $70_{\perp}^{\circ}$  und  $20_{\parallel}^{\circ}$ ,  $\circ$  aus  $70^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  natürliches Licht



$70_{\parallel}^{\circ}$  und  $20_{\perp}^{\circ}$  von nahezu derselben Genauigkeit. Auch die Bestimmung von  $n, \kappa$  aus den Reflexionsvermögen  $70_{\parallel}^{\circ}$  und  $70_{\perp}^{\circ}$  ist in allen Bereichen von  $n$  bzw.  $\kappa$  gut außer dort, wo  $n$  und  $\kappa$  gleichzeitig kleiner als 1 sind, was aus dem steilen Verlauf der Kurven von  $70_{\perp}^{\circ}$  für diese Werte erklärlich wird (s. ŠIMON, l. c., Fig. 3). Diese Kombination aus den Reflexionsvermögen bei *einem* Einfallswinkel und verschieden polarisiertem Licht ist experimentell besonders einfach.

Wegen des steilen Verlaufes der Kurven von  $70_{\perp}^{\circ}$  ist die Bestimmung von  $n, \kappa$  aus den Reflexionsvermögen  $70_{\perp}^{\circ}$  und  $20_{\perp}^{\circ}$  kritisch, d.h. schon bei einem kleinen Fehler im Reflexionsvermögen erhält man keine übereinstimmende  $n, \kappa$ -Werte mehr; ebenso bei der Kombination  $70_{\perp}^{\circ}, 20_{\parallel}^{\circ}$ . Aus den Reflexionsvermögen  $20_{\perp}^{\circ}$  und  $20_{\parallel}^{\circ}$  ist gar keine Bestimmung von  $n, \kappa$  möglich, da diese beiden Kurvenscharen sich zu wenig unterscheiden. Die exakte Bestimmung von  $n$  und  $\kappa$  aus dem Reflexionsvermögen von natürlichem Licht macht Schwierigkeiten, da die Verfälschung des Polarisationszustandes durch die Apparatur, insbesondere des Spektralapparates, schwer zu vermeiden oder schlecht zu korrigieren ist. Es bleibt also als geschickteste Methode die Bestimmung aus den Reflexionsvermögen  $70_{\parallel}^{\circ}$  und  $20_{\parallel}^{\circ}$ .\*.

In Fig. 1 sieht man, in welchem Maße Abweichungen bei den verschiedenen  $n, \kappa$ -Bestimmungen auftreten. Es ist nicht untersucht worden, ob sie nur auf Ungenauigkeit der Methode beruhen oder etwa auch einer geringen Anisotropie des Glases durch Spannungsdoppelbrechung. Bei den obigen Formeln wird angenommen, daß das Material isotrop ist. Bei Anisotropie müssen gesonderte Untersuchungen angestellt werden (siehe z.B. 4).

Bei kleinen  $\kappa$ -Werten, d.h. auch bei kleinen Reflexionswerten wird die Bestimmung von  $n$  und  $\kappa$  ungenau. Bei  $\kappa$ -Werten kleiner als 0,1 ist praktisch die Grenze des Verfahrens erreicht. Dies bedeutet aber immer noch eine relativ starke Absorption, wenn man es von den Bedingungen für Durchlässigkeitsmessungen her betrachtet (erforderliche Schichtdicke in der Größenordnung  $10 \mu$ ). In dem Übergangsgebiet kommen andere Methoden in Frage, z.B. das von OSWALD und SCHADE<sup>5</sup> angewandte Verfahren.

Als Beispiel der Leistungsfähigkeit der Methode auch im Gebiet extremer Temperaturen seien im folgenden Untersuchungen an geschmolzenem Quarz angeführt. Fig. 2 zeigt den Verlauf von  $n$  und  $\kappa$  von Quarz im Gebiet seiner Eigenfrequenz bei Temperaturen zwischen  $18^{\circ}$

\* Über die Genauigkeit siehe auch COLLINS u. BOCK: Rev. Sci. Instrum. **14**, 135 (1943).

<sup>4</sup> ŠIMON u. McMAHON: J. Chem. Phys. **21**, 23 (1953).

<sup>5</sup> OSWALD u. SCHADE: Z. Naturforsch. **9a**, 611 (1954).

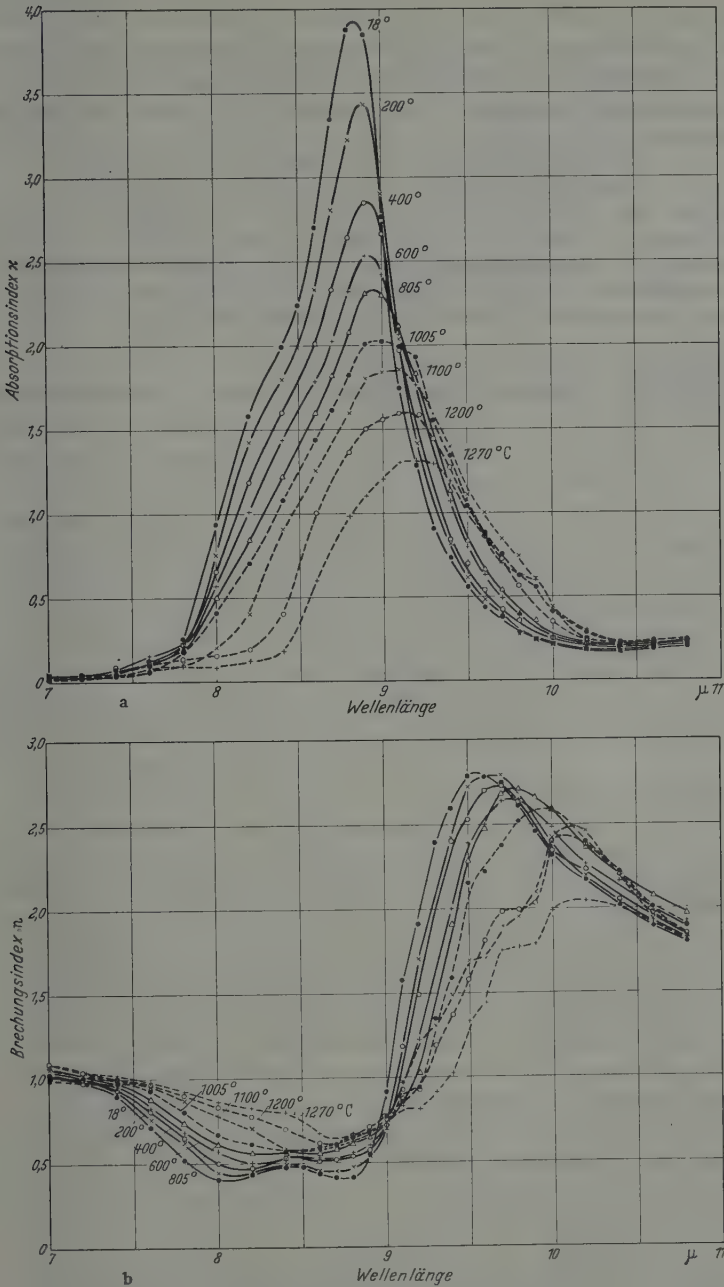


Fig. 2 a u. b. Verlauf der optischen Konstanten  $n, \kappa$  von geschmolzenem Quarz bei Temperaturen von 18° bis 1270°C

und 1270° C. Man beobachtet eine Abnahme der Bande und Verschiebung nach längeren Wellen mit steigender Temperatur. Eine Beschreibung der Meßapparatur und weitere Untersuchungen an Gläsern sind an anderer Stelle angegeben<sup>6</sup>. Auch andere Verbindungen sind auf diese Weise untersucht worden<sup>7</sup>.

Herrn Professor Dr. M. CZERNY danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse an ihr. Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium, das die Durchführung der Arbeit ermöglichte, der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie für die Bereitstellung von Apparaten, und Herrn Dr. I. ŠIMON für die Überlassung größerer Wiedergaben der Kurven zur graphischen Auswertung.

---

<sup>6</sup> NEUROTH: Glastechn. Ber. 28, 411 (1955).

<sup>7</sup> ŠIMON u. McMAHON: J. Chem. Phys. 21, 23 (1953). — J. Amer. Ceram. Soc. 36, 160 (1953).

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke Erlangen  
und dem Institut für Theoretische Physik der Universität Erlangen

## Allgemeine optische Auswahlregeln in periodischen Kristallgittern\*

Von

H. HAKEN und W. SCHOTTKY \*\*

(Eingegangen am 13. September 1955)

### Einleitung

Der nachstehende Beitrag befaßt sich mit den allgemeinen Auswahlregeln bei elektronischen Strahlungsübergängen in periodischen, störstellenfreien Kristallgittern. Das Ziel unserer Ausführungen ist, die bekannten im Rahmen der Einelektronennäherung abgeleiteten Auswahlregeln für Band- $\rightarrow$ -Band-Übergänge (sowie weiterhin die nur unter Berücksichtigung der COULOMB-Wechselwirkung des jeweils beteiligten Elektrons und Defektelektrons aufgestellte Auswahlregel für optische Exzitonenanregung) als Spezialfall eines allgemeinen Ansatzes nachzuweisen, der auch im Rahmen der Vielelektronentheorie, also bei beliebiger Wechselwirkung aller Elektronen des Gitters, Gültigkeit hat. Dieser, zunächst ganz unspezifische, Satz wird in §2 für den Fall des ruhenden Gitters abgeleitet und dann in §3 auf Mitbeteiligung von Gitterschwingungen verallgemeinert.

Ogleich dieser allgemeine Auswahlatz für Strahlungsübergänge zwischen beliebigen Zuständen gilt, bei denen im Rahmen der Einelektronennäherung auch mehrere Elektronen ihren Quantenzustand geändert haben könnten, ist das Hauptinteresse doch für solche Übergänge gegeben, bei denen nach der Einelektronenvorstellung ein einzelnes Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband übergegangen ist. Wird, wie in den Voraussetzungen unseres allgemeinen Auswahlatzes, die Einelektronennäherung verlassen, so entsteht zunächst die Aufgabe, diesen Fall allgemeiner zu charakterisieren, also an Stelle der Einelektronendefinition des Überschuß- und Defektelektrons allgemeinere Charakterisierungen dieser Zustände zu benutzen. Unser Beitrag ist, von diesem Gesichtspunkt betrachtet, in die Überlegungen einzureihen, die insbesondere den Defektelektronenbegriff von der Vorstellung unabhängig machen, wonach in den „vollgefüllten Bändern“ der Einelektronentheorie alle Elektronen sich unabhängig voneinander im gleichen effektiven Potentialfeld

\* Herrn Professor M. CZERNY und Herrn Professor F. HUND zum 60. Geburtstag.

\*\* Anschriften: Professor SCHOTTKY, Erlangen, Zenkerstr. 21. Dr. HAKEN, Erlangen, Institut für Theoretische Physik der Universität.

bewegen und die Entfernung eines dieser Elektronen keine Rückwirkung auf die Gesamtheit der übrigen hat. Daß diese Voraussetzung (und eine entsprechende Unabhängigkeitsannahme für das Überschußelektron) nicht notwendig ist, um bei Feld- und Diffusionsvorgängen mit dem Defekt- bzw. Überschußelektron wie mit quasikorpuskularen Teilchen von definierter, wellenzahlabhängiger Gittermasse rechnen zu können, wurde von H. VOLZ und H. HAKEN schon früher nachgewiesen<sup>1</sup>. Es war aber bisher noch nicht gezeigt, daß auch bei den optischen Prozessen die mit der Unabhängigkeit der Elektronenbahnen in gefüllten Bändern in Verbindung gebrachten Auswahlregeln keineswegs an die Eielektronenvoraussetzungen der Überschuß- und Defektttheorie geknüpft sind, sondern mit jenen für das physikalische Verhalten der Einzel- „Teilchen“ bereits als brauchbar nachgewiesenen allgemeineren Begriffen in Verbindung gebracht werden können.

Ebenso kann nunmehr die Auswahlregel für die optische Exzitonenanregung von allen speziellen Darstellungs- und Wechselwirkungsannahmen befreit werden, wobei allerdings auch hier die Aufgabe entsteht, das einzelne Exziton unabhängig von den Eielektronenbandvoraussetzungen zu definieren. Immerhin ist hier der Boden durch die bisherigen Ansätze, die ja das im Valenzband fehlende Elektron bereits als bewegte positive Ladung auffassen, etwas besser vorbereitet.

Auf jeden Fall erlaubt die verallgemeinerte Formulierung auch, auf den in der Strahlungstheorie bisher üblichen Begriff der „optischen Elektronen“, die die einzigen sein sollen, die zu der Matrix der Übergangswahrscheinlichkeit etwas beitragen, zu verzichten. Wir können von einem Ansatz ausgehen, bei dem die Übergangsmatrix auf sämtliche Gitterelektronen, unter anderem also auch auf die nicht von dem Ionisierungsvorgang direkt ergriffenen „Elektronen des Valenzbandes“ erstreckt wird. Unsere Aussagen sind also auch dann richtig, wenn um eine gebildete Elektronenstörung herum (Überschuß-, Defektelektron oder Exziton) ein Rearrangement der benachbarten „gebundenen“ Elektronen zu berücksichtigen ist. Die optischen Elektronen haben in unserem Ansatz keine Vorzugsstellung mehr gegenüber den nichtoptischen.

Eine ganz befriedigende Formulierung der allgemeinen Ersetzbarkeit des Valenz- und Leitungselektronenbegriffes durch den allgemeinen Überschuß- und Defektelektronenbegriff (in nichtmetallischen Leitern) ist uns für die Strahlungsübergänge noch nicht gelungen. Die Schwierigkeit besteht, insbesondere bei der Erzeugung eines freien Elektronenpaares (Strahlungsionisierung) darin, daß jene verallgemeinerten Begriffe sich an das  $N+1$ - und  $N-1$ -Elektronenproblem anschließen, und zwar in der Weise, daß die dem jeweiligen Grundzustand dieser Systeme

<sup>1</sup> VOLZ, H., u. H. HAKEN: Z. phys. Chem. **198**, 61 (1951). (SCHOTTKY-Festschrift.)



energetisch unmittelbar anschließenden Zustände, die jeweils durch Angabe eines einzigen Wellenzahlvektors vollständig bestimmt sind, als Zustände mit „bewegtem“ einzelner Überschuß- oder Defektelektron aufgefaßt werden (H. VOLZ, Halbleiterprobleme I, Braunschweig: F. Vieweg 1954). Ist nun je ein Überschuß- und Defektelektron vorhanden, so ist es zwar physikalisch einleuchtend, daß jene  $N-1$ - und  $N+1$ -Lösungen des Gesamtsystems für ein freies Elektronenpaar, dessen Partikel praktisch keine Wechselwirkung aufeinander ausüben, auch in der Lösung des dieses Elektronenpaar enthaltenden Gesamtsystems mit  $N$  Elektronen wesentlich bestimmend sein werden, aber es ist keine einfache Multiplikation (oder Determinantendarstellung) der Lösungen, wie in der Einelektronentheorie möglich.

Bei unserem Vorgehen werden wir deshalb folgende Reihenfolge einhalten. In §1 werden zunächst die Auswahlregeln, wie sie im Rahmen der Einelektronenvorstellung bekannt sind, besprochen und es wird nachgewiesen, daß sie sowohl für die Band-Band- wie die Exzitonenanregung in eine Form zu bringen sind, die der Erhaltung der Summe von Ausbreitungsvektor der Strahlung und elektronischem Ausbreitungsvektor des Gesamtgitters involviert, falls insbesondere im Ionisierungsfall die additive Zusammensetzung des Gesamtelektronenvektors aus den Vektoren der Einzelelektronen vorausgesetzt wird. In §2 wird, mit einer aus den allgemeinen Gitterperiodizitätsbedingungen ableitbaren Definition des Gesamtelektronenvektors der in §1 als übergeordnet erratene Auswahlatz allgemein für ein ruhendes Gitter bewiesen, in §3 die Verallgemeinerung auf schwingendes Gitter diskutiert. §4 nimmt dann die Spezialisierung des §1 wieder auf, wobei die additive Zusammensetzbarkeit des in §2 definierten elektronischen Gesamtvektors aus den bekannten Einzelvektoren der unabhängigen Bandlektronen nachgewiesen wird; auch für das Exzitonenproblem wird auf die bekannten Näherungen spezialisiert. In §5 wird die Mitwirkung der Gitterschwingungen im Rahmen der Einelektronennäherung behandelt. In §6 endlich wird der Versuch gemacht, die Auswahlregeln bei Bildung eines freien Elektronenpaares mit der gekennzeichneten  $N+1$ - und  $N-1$ -Definition des Überschuß- und Defektelektrons in Verbindung zu bringen.

## 1. Die bisherigen optischen Auswahlregeln der Band-Theorie\*

Bei Band→Band-Übergängen wird den Elektronen in gefüllten Bändern eine BLOCH-Welle:

$$\psi_m = e^{i(\mathbf{k}_m \mathbf{r})} u_{\mathbf{k}_m}(\mathbf{r})_{\text{gitterperiodisch}} \quad (1.1)$$

\* Vgl. hierzu das Referat von W. REICHARDT: Strahlungsübergänge in Halbleitern in Halbleiterprobleme, Bd. II. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1955.

zugeordnet („Drehwellen“-Darstellung), zu der auch eine durch Summenbildung über diskret fortschreitende Drehfaktoren aus Atomfunktionen aufgebaute „Klappwellen“-Darstellung existiert\*, mit der wir uns aber hier nicht zu beschäftigen brauchen. Eine analoge Darstellung existiert für die Elektronen der höheren, nicht, oder nur teilweise, gefüllten Bänder der Einelektronentheorie; hier ist eine andere (reduzierte) Wellenzahl  $\mathfrak{k}_n$  maßgebend. Ist  $\mathfrak{R}_s$  der Wellenzahlvektor des Lichtquants, so gilt die Auswahlregel:

$$\mathfrak{k}_m + \mathfrak{R}_s = \mathfrak{k}_n \quad (1.2)$$

falls die Mitwirkung der Gitterschwingungen unberücksichtigt bleibt.

Für Exzitonen wird eine Dreh- oder Klappwellendarstellung benutzt, bei der eine resultierende (reduzierte) Wellenzahl des Exzitons  $\mathfrak{k}_E$  an die Stelle von  $\mathfrak{k}_m$  oder  $\mathfrak{k}_n$  tritt und in Drehwellendarstellung ein gitterperiodischer Faktor  $u_{\mathfrak{k}_E}$ , der aber nunmehr von  $r_1$  und  $r_2$ , den Ortskoordinaten des fehlenden und überschüssigen Elektrons abhängt; hier ist allerdings die Klappwellendarstellung die bekanntere. Für die Anregung eines isolierenden Gitters aus dem Grundzustand in den Exzitonenzustand  $\mathfrak{k}_E$  gilt dann die Auswahlregel:

$$\mathfrak{R}_s = \mathfrak{k}_E. \quad (1.3)$$

(Aus der Tatsache, daß  $\mathfrak{R}_s$  für optische Wellenlängen klein gegen die  $\mathfrak{k}$ -Werte der Elektronen ist, folgen Vereinfachungen von (1.2) und (1.3), bei denen  $\mathfrak{R}_s = 0$  gesetzt wird.)

Beide Aussagen lassen sich in einen einzigen Satz zusammenfassen, wenn man für die Elektronengesamtheit des Gitters Wellenvektoren einführt, die dem Anfangs- und Endzustand entsprechen. Werden diese mit  $\mathfrak{R}_1$  und  $\mathfrak{R}_2$  bezeichnet, so ist die gemeinsame Aussage von (1.2) und (1.3) in dem Satz zusammenzufassen:

$$\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_s = \mathfrak{R}_2. \quad (1.4)$$

In der Tat ist nach (1.4) im Fall (1.2), wenn  $\mathfrak{R}$  als Wellenzahlsumme aller (unabhängigen) Einzelektronen dargestellt werden kann und  $\mathfrak{R}_0$  diese Summe für die nicht durch die Strahlung erfaßten Elektronen bedeutet,  $\mathfrak{R}_1 = \mathfrak{R}_0 + \mathfrak{k}_m$ ,  $\mathfrak{R}_2 = \mathfrak{R}_0 + \mathfrak{k}_n$ , also  $\mathfrak{k}_m + \mathfrak{R}_s = \mathfrak{k}_n$ , im Fall (1.3)  $\mathfrak{R}_1 = \mathfrak{R}_0$ ,  $\mathfrak{R}_2 = \mathfrak{R}_0 + \mathfrak{k}_E$ , also nach (1.4)  $\mathfrak{R}_s = \mathfrak{k}_E$ .

Unsere nächste Aufgabe wird sein, die Unabhängigkeit des Satzes (1.4), in dem nunmehr  $\mathfrak{R}$  als Ausbreitungsvektor der Gesamtelektronen aufgefaßt wird, von allen speziellen Wechselwirkungsannahmen zu beweisen.

Bei Mitwirkung von Gitterschwingungen wird diese Beziehung in der Weise verallgemeinert, daß in den  $\mathfrak{R}$  nunmehr auch die Wellenzahlen der Gitterschwingungen in einer im Abschnitt 3 angegebenen Weise mitberücksichtigt werden.

\* Vgl. H. VOLZ: a. a. O.

## 2. Beweis der Auswahlregel (1.4) für das starre Gitter

Grundlage für die Herleitung unserer Auswahlregel ist die folgende allgemeine Form der strengen Lösung für ein System von  $n$  Elektronen, die sich mit beliebiger gegenseitiger Wechselwirkung in einem ruhenden, störstellenfreien Translationsgitter bewegen. Diese Lösungsform, die eine Folge der Translationsinvarianz des HAMILTON-Operators, also seiner Invarianz gegenüber der gleichzeitigen Verschiebung aller Elektronenkoordinaten um eine Gitterzelle, ist, lautet nach VOLZ<sup>1</sup>

$$e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{r}} u(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_j). \quad (2.1)$$

Darin ist  $\mathfrak{R}$  eine Quantenzahl für die Schwerpunktsbewegung. Die Funktion  $u$  ist in der Schwerpunktskoordinate  $\mathfrak{R} = \frac{\sum \mathfrak{r}_i}{n}$  gitterperiodisch, während sie von den Relativkoordinaten  $\mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_j$  aller Elektronen noch in beliebiger Weise abhängen kann. Denkt man sich die Gesamtfunktion in eine Reihe nach Determinanten aus Drehwellen entwickelt, so treten auf Grund ihrer speziellen Form nur solche Determinanten auf, deren Drehwellen jeweils die gleiche Summe  $\sum \mathfrak{k}_i = \mathfrak{R}$  besitzen. Die verschiedenen physikalischen Zustände der Elektronengesamtheit, also die Entscheidung, ob es sich beispielsweise um ein Exziton oder um ein Defektelektron handelt, werden erst durch die genaue Angabe von  $u$  beschrieben, worauf wir weiter unten noch näher eingehen. Die Allgemeinheit der herzuleitenden Auswahlregel beruht indessen gerade darauf, daß wir von  $u$  gar keine genaue Form zu kennen brauchen, sondern von ihr nur die eben genannte Eigenschaft der Gitterperiodizität in  $\mathfrak{R}$  benutzen.

Mit den Funktionen (2.1) haben wir das für den Strahlungsübergang maßgebende Matrixelement zu bilden, das (von in unserem Zusammenhange unwesentlichen Zahlenfaktoren abgesehen) die folgende Gestalt hat:

$$\int \dots \int e^{-i\mathfrak{R}_2\mathfrak{r}} u_2^*(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_j) [e^{i\mathfrak{R}_1\mathfrak{r}_1} (e \operatorname{grad}_{\mathfrak{r}_1}) + \dots \\ \dots + e^{i\mathfrak{R}_n\mathfrak{r}_n} (e \operatorname{grad}_{\mathfrak{r}_n})] \cdot e^{i\mathfrak{R}_1\mathfrak{r}} u_1(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}_i - \mathfrak{r}_j) d\tau_1 \dots d\tau_n, \quad (2.2)$$

wobei [...] als Operator zu betrachten ist, der auf die dahinter stehende Funktion wirkt.  $\mathfrak{R}_s$  ist der Wellenzahlvektor der Lichtwelle. Dieses Integral, das sich in allen Integrationsvariablen über das herausgegriffene Grundgebiet erstreckt, zerlegen wir in eine Summe von Beiträgen der einzelnen Gitterzellen (im Konfigurationsraum!). Bezeichnen wir den Beitrag von (2.2), den wir erhalten, wenn die Koordinate  $\mathfrak{r}_1$  die Gitterzelle  $\mathfrak{m}_1$  durchläuft, die Koordinate  $\mathfrak{r}_2$  die Gitterzelle  $\mathfrak{m}_2$  durchläuft usw. mit

$$I(\mathfrak{m}_1, \mathfrak{m}_2, \dots, \mathfrak{m}_n),$$

so erhalten wir für (2.2) die  $3n$ -fache Summe:

$$\sum_{\mathfrak{m}_1} \dots \sum_{\mathfrak{m}_n} I(\mathfrak{m}_1, \mathfrak{m}_2, \dots, \mathfrak{m}_n). \quad (2.3)$$

Die Komponenten von  $m_i$ :  $(l_i, m_i, n_i)$  durchlaufen darin in einem allgemeinen Translationsgitter die Werte

$$l_i = a, 2a, \dots, Ga; \quad m_i = b, 2b, \dots, Gb; \quad n_i = c, 2c, \dots, Gc. \quad (2.4)$$

Nehmen wir wie üblich an, daß der Integrand periodisch mit dem Grundgebiet  $\mathcal{G}$  ist\*, so hängen die Beiträge der einzelnen Zellen von den darin vorkommenden Indizes nur mod  $\mathcal{G}$  ab. Dies gestattet die Umformung der Summe (2.3) in die folgende:

$$\sum_m \sum_{m_1} \dots \sum_{m_{n-1}} I(m_1 + m, \dots, m_{n-1} + m, m). \quad (2.5)$$

Hierin durchlaufen die Komponenten von  $m$  bzw.  $m_i$  wiederum die eben genannten Zahlen (2.4). Wir behaupten nun, daß sich  $I(m_1 + m, \dots, m_{n-1} + m, m)$  von  $I(m_1, \dots, m_{n-1}, 0)$  einfach um den Faktor

$$e^{i(-\mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_s + \mathfrak{R}_1)m}$$

unterscheidet: Setzen wir nämlich im Integral, das (im Konfigurationsraum) über die Gitterzelle  $(m_1 + m, \dots, m_{n-1} + m, m)$  erstreckt ist,

$$r_1 = r'_1 + m, \dots, r_n = r'_n + m, \quad (2.6)$$

so geht nun die Integration über die Gitterzelle  $(m_1, \dots, m_{n-1}, 0)$ . Da bei der Substitution (2.6)  $u$  und damit auch seine Gradienten erhalten bleiben, multipliziert sich der Integrand wegen der Exponentialfunktionen einfach mit dem genannten Faktor. Für (2.5) können wir somit auch schreiben:

$$\sum_{m_1} \dots \sum_{m_{n-1}} I(m_1, m_2, \dots, m_{n-1}, 0) \cdot \sum_m e^{i(-\mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_s + \mathfrak{R}_1)m}, \quad (2.7)$$

Die letzte Summe ist bekanntlich nur dann von Null verschieden, wenn

$$-\mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_s + \mathfrak{R}_1 = 0 \pmod{\text{Vektor des reziproken Gitters}}, \quad (2.8)$$

womit unsere Auswahlregel bewiesen ist.

Eine Vereinfachung ergibt sich noch dadurch, als im allgemeinen  $\mathfrak{R}_s \ll \mathfrak{R}$  ist, so daß wir  $\mathfrak{R}_s$  vernachlässigen dürfen. Außerdem können wir  $\mathfrak{R}_1$  und  $\mathfrak{R}_2$  als reduziert voraussetzen und deshalb statt der Kongruenz die gewöhnliche Gleichheit nehmen:

$$\mathfrak{R}_1 = \mathfrak{R}_2.$$

### 3. Beweis der Auswahlregel (1.4) bei Mitwirkung von Gitterschwingungen

Wir wenden uns nun dem Beweis der entsprechenden Auswahlregel für die Elektronengesamtheit im beweglichen Gitter zu. Die Elektronen dürfen sich wieder mit beliebiger gegenseitiger Wechselwirkung (insbe-

\* Bezüglich einer genaueren Diskussion siehe Z. phys. Chem. 198, 61 (1951).



sondere also mit COULOMBScher Wechselwirkung) in einem Translationsgitter bewegen. Außerdem dürfen die Atomrümpfe (bzw. Ionen) um ihre Ruhelagen noch kleine Schwingungen ausführen, die sich in bekannter Weise als Überlagerung von den Kristall durchziehenden, voneinander unabhängigen Schallwellen darstellen lassen. Wiederum nehmen wir an, daß das Gitter störstellenfrei ist. Wie sich zeigt<sup>2</sup>, hat der zugehörige HAMILTON-Operator die Eigenschaft, unverändert zu bleiben, wenn alle Elektronenkoordinaten und gleichzeitig der Schwingungszustand des Gitters um eine Gitterzelle weitgeschoben werden\*. Auf Grund dieser Invarianzeigenschaft läßt sich zeigen<sup>2</sup>, daß die Wellenfunktion des vorliegenden Systems: Elektronen + Gitterschwingungen die Form hat:

$$\left. \begin{aligned} e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{R}} \sum_{(\nu)} e^{-i(\mathfrak{w}_1\nu_1 + \dots + \mathfrak{w}_N\nu_N)\mathfrak{R}} u_{(\nu)}(\mathfrak{R}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \Phi_{(\nu_1, \dots, \nu_N)} \\ = e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{R}} U(\mathfrak{R}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \Phi). \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

$\mathfrak{R}$  ist wiederum die Schwerpunktskoordinate der Elektronen.  $\mathfrak{R}$  hat hier eine allgemeinere Bedeutung als Summe des totalen elektronischen und Gitterausbreitungsvektors; sein Auftreten bedeutet also hier, daß in der Lösungsfunktion (3.1) nur solche Bewegungszustände von Elektronen und Gitterschwingungen miteinander verknüpft sind, deren Ausbreitungsvektoren („Quasi-Impulse“) gerade zusammen  $\mathfrak{R}$  ergeben. Die  $\mathfrak{w}_\lambda$  sind die Ausbreitungsvektoren der Gitterwellen, die Funktionen  $u_{(\nu)}$  sind in der Schwerpunktskoordinate  $\mathfrak{R}$  gitterperiodisch und hängen wieder in beliebiger Weise von den Relativkoordinaten ab. Die Funktionen  $\Phi_{(\dots)}$  schließlich beschreiben die Gitterschwingungen, und zwar beschreibt die Funktion mit dem Index  $(\nu_1, \dots, \nu_N)$  einen ungestörten Schwingungszustand, der mit  $\nu_1$ -Quanten der Gitterwelle 1, mit  $\nu_2$ -Quanten der Gitterwelle 2 usw. besetzt ist.

Das zu betrachtende Matricelement für den optischen Übergang lautet (wiederum bis auf hier unwesentliche Zahlenfaktoren):

$$\int \dots \int \langle e^{-i\mathfrak{R}_s\mathfrak{R}} U_2^*(\mathfrak{R}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \Phi) [e^{i\mathfrak{R}_s\mathbf{r}_i} (e \operatorname{grad}_{\mathbf{r}_i}) + \dots \\ \dots + e^{i\mathfrak{R}_s\mathbf{r}_n} (e \operatorname{grad}_{\mathbf{r}_n})] \cdot e^{i\mathfrak{R}_i\mathfrak{R}} U_1(\mathfrak{R}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \Phi) \rangle d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n.$$

Wir spalten dieses Matricelement, das durch eine Integration über die Elektronenkoordinaten und außerdem durch die Bildung des geläufigen Erwartungswertes „ $\langle \dots \rangle$ “ für die Gitterschwingungen entsteht, genau wie bei dem eben behandelten Fall von Elektronen im ruhenden Gitter in eine Summe über die Beiträge der einzelnen Gitterzellen (im Konfi-

\* Beschreibt man die Gitterschwingungen mit Hilfe der bekannten Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren  $b_\lambda^+$ ,  $b_\lambda$  für Schallquanten, so lautet die mathematische Präzisierung für die „Verschiebung des Schwingungszustandes“: Man ersetze  $b_\lambda^+$  bzw.  $b_\lambda$  durch  $b_\lambda^+ e^{i\mathfrak{w}_\lambda \mathfrak{a}}$  bzw.  $b_\lambda e^{-i\mathfrak{w}_\lambda \mathfrak{a}}$  ( $\mathfrak{w}_\lambda$ : Ausbreitungsvektor der Gitterwelle  $\lambda$ ).

<sup>2</sup> HAKEN, H.: Z. Naturforsch. 9a, 228 (1954).



gurationsraum der Elektronen) auf. Diese Summe der Form (2.3) können wir dann wieder in eine der Gestalt (2.5) umformen. Wir betrachten nun den Beitrag  $I(m_1 + m, \dots, m_{n-1} + m, m)$  genauer und setzen dazu die genaue Form der Lösung (3.1) ein:

$$\int \dots \int e^{-i \mathfrak{R}_2 \mathfrak{R}} \sum_{(\mu)} e^{i(w_1 \mu_1 + \dots + w_N \mu_N) \mathfrak{R}} u_{2,(\mu)}^* (\mathfrak{R}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) [e^{i \mathfrak{R}_s \mathbf{r}_i} (e \operatorname{grad}_{\mathbf{r}_i}) + \dots] \\ e^{i \mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}} \sum_{(\nu)} e^{-i(w_1 \nu_1 + \dots + w_N \nu_N) \mathfrak{R}} u_{1,(\nu)} (\mathfrak{R}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \langle \Phi_{(\mu)}^* \Phi_{(\nu)} \rangle d\tau_1 \dots d\tau_n.$$

Die Integration ist darin über eine einzige Gitterzelle (im Konfigurationsraum) erstreckt. Wegen der Orthogonalität der Gitterschwingungsfunktionen

$$\langle \Phi_{(\mu)}^* \Phi_{(\nu)} \rangle = \delta_{\mu_1 \nu_1} \dots \delta_{\mu_N \nu_N}$$

reduziert sich dieser Ausdruck auf

$$\int \dots \int e^{-i \mathfrak{R}_2 \mathfrak{R}} \sum_{(\mu)} e^{i(w_1 \mu_1 + \dots + w_N \mu_N) \mathfrak{R}} u_{2,(\mu)}^* (\mathfrak{R}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) [e^{i \mathfrak{R}_s \mathbf{r}_i} (e \operatorname{grad}_{\mathbf{r}_i}) + \dots] \\ e^{i \mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}} e^{-i(w_1 \mu_1 + \dots + w_N \mu_N) \mathfrak{R}} u_{1,(\mu)} (\mathfrak{R}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) d\tau_1 \dots d\tau_n.$$

Hier ergibt sich sofort der Anschluß an die Überlegungen beim ruhenden Gitter: Ersetzen wir die Integrationsvariablen  $\mathbf{r}_i$  durch  $\mathbf{r}_i + m$ , so bleiben die Funktionen  $u_{(\mu)}^*$ ,  $u_{(\mu)}$  sowie die Gradienten unverändert, während die Exponentialfunktionen insgesamt den Faktor  $e^{i(-\mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_s + \mathfrak{R}_1) m}$  liefern. Wir erhalten darum wiederum auch hier eine Summe der Form (2.7), was unmittelbar zu der Auswahlregel (2.8) führt.

Der eben angegebene Beweis der Auswahlregel (2.8) für den Fall des ruhenden wie auch des beweglichen Gitters konnte ganz analog geführt werden wie der Beweis der Orthogonalität der Wellenfunktionen (2.1) bzw. (3.1) allein, d.h. für das Verschwinden von  $\langle \int \Psi_{\mathfrak{R}_2}^* \Psi_{\mathfrak{R}_1} d\tau \rangle$  für  $\mathfrak{R}_1 \neq \mathfrak{R}_2$ . Dies beruht darauf, daß die Anwendung des Strahlungsoperators

$$[e^{i \mathfrak{R}_s \mathbf{r}_i} (e \operatorname{grad}_{\mathbf{r}_i}) + \dots + e^{i \mathfrak{R}_s \mathbf{r}_n} (e \operatorname{grad}_{\mathbf{r}_n})]$$

auf die Funktion

$$e^{i \mathfrak{R} \mathfrak{R}} U(\mathfrak{R}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (\text{ruhendes Gitter})$$

bzw.

$$e^{i \mathfrak{R} \mathfrak{R}} U(\mathfrak{R}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \Phi) \quad (\text{bewegliches Gitter})$$

jeweils eine Funktion von der gleichen Gestalt, nun aber mit  $\mathfrak{R}' = \mathfrak{R}_s + \mathfrak{R}_1$  an Stelle von  $\mathfrak{R}_1$  entsteht. Drücken wir nämlich in  $e^{i \mathfrak{R}_s \mathbf{r}_i}$  die Koordinate  $\mathbf{r}_i$  durch den Elektronenschwerpunkt und die Relativkoordinaten aus und führen die Gradientenbildung durch, so erhalten wir

$$e^{i \mathfrak{R}_s \mathbf{r}_i} (e \operatorname{grad}_{\mathbf{r}_i}) e^{i \mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}} U = e^{i \mathfrak{R}_s (\mathfrak{R} + \mathfrak{r}_i (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_i))} e^{i \mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}} (i e \mathfrak{R}_1 U + e \operatorname{grad} U) \\ = e^{i (\mathfrak{R}_s + \mathfrak{R}_1) \mathfrak{R}} \{ e^{i \mathfrak{R}_s \mathfrak{r}_i / \mathfrak{r}_i (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_i)} (i e \mathfrak{R}_1 U + e \operatorname{grad} U) \} \\ = e^{i (\mathfrak{R}_s + \mathfrak{R}_1) \mathfrak{R}} U',$$

worin  $U'$  wiederum in  $\mathfrak{R}$  gitterperiodisch ist (im Falle des ruhenden Gitters) bzw. wieder in gleicher Weise wie  $U$  im Falle des beweglichen Gitters aufgebaut ist.

Neben der allgemeinen Auswahlregel (2.8), an deren Seite noch der Energieerhaltungssatz beim optischen Übergang tritt, besitzt weiter die Frage nach der Größe des Matrixelements und — damit eng verbunden — nach dem genauen Aussehen der an dem optischen Übergang in erster Linie beteiligten Zustände, Interesse. Während wir auf die quantitative Auswertung des Matrixelements nicht eingehen, so wollen wir doch, wie schon in der Einleitung angekündigt, die bei dem Prozesse beteiligten Funktionen näher beleuchten. Wir beschränken uns dazu auf den für die Halbleiterelektronik besonders interessierenden Fall der Elektronen-Lochbildung und beginnen mit dem groben Einteilchenmodell.

#### 4. Anwendung auf Einzelprozesse beim starren Gitter

##### a) Einteilchenmodell

Um zunächst den Zusammenhang zwischen der allgemeinen Auswahlregel (2.8) und der Auswahlregel des Einteilchenmodells (1.2) herzustellen, betrachten wir die Determinanten aus den (Einteilchen-) Drehwellen. Zum Nachweis, daß diese Determinanten tatsächlich auf die vom VOLZschen Satze vorgeschriebene Form (2.1) gebracht werden können, erinnern wir daran, daß die Form der Wellenfunktion (2.1) äquivalent ist mit der Aussage, daß die Wellenfunktion sich bei Anwendung des Translationsoperators  $P$ , der die Verschiebung aller Elektronenkoordinaten um eine Gitterzelle bewirkt, mit dem Faktor  $e^{i\mathfrak{R}a}$  multipliziert\*. Wir brauchen uns also nur davon zu überzeugen, daß die Determinanten diese letztere Eigenschaft besitzen. Denken wir uns die Determinanten etwa längs der Zeilen nach Zuständen  $(\mathfrak{k}_i)$ , längs der Spalten nach Elektronenkoordinaten  $(x_i)$  geordnet, so multiplizieren sich die Drehwellen bei Anwendung von  $P$  in der Spalte  $i$  einheitlich mit dem Faktor  $e^{i\mathfrak{k}_i a}$ , oder, wenn wir die Faktoren sämtlich herausziehen, die gesamte Determinante mit  $e^{i\sum \mathfrak{k}_i \cdot a}$ . Diese Summe  $\sum \mathfrak{k}_i$  im Exponenten liefert uns gleichzeitig den  $\mathfrak{R}$ -Wert der allgemeinen Lösungsform und ist dementsprechend im allgemeinen Gesetz (2.8) jeweils für den  $\mathfrak{R}$ -Wert des Anfangs- bzw. Endzustandes einzusetzen:

$$\sum \mathfrak{k}_i^{(E)} = \sum \mathfrak{k}_i^{(A)} + \mathfrak{R}_s. \quad (4.1)$$

Die Berechnung des Matrixelements (2.2) zwischen Einteilchendeterminanten ist aus dem Einelektronenmodell bekannt: Das Matrixelement verschwindet insbesondere in allen solchen Fällen, in denen sich Anfangs-

\* Siehe z. B. HAKEN, H.: Z. Naturforsch. **9a**, 228 (1954). — Während aus der Form der Lösung sofort folgt, daß sie Eigenfunktion zu  $P$  ist, erfordert der umgekehrte Nachweis eine kleine Rechnung.

und Endzustand in mehr als einem Elektronenzustand unterscheiden. Bei Strahlungsübergängen gilt also bis auf ein  $f_i$ :  $\sum' f_i^{(E)} = \sum' f_i^{(A)}$ .

Ziehen wir dies von (4.1) ab, so bleibt die Einteilchenauswahlregel stehen.

### b) Exzitonenmodell

Das Einteilchenmodell kann (speziell auch bei den Strahlungsprozessen) nur als erste Orientierung gelten, so daß Verbesserungen der Wellenfunktionen zu betrachten und — wenn möglich — die charakteristischen Eigenschaften der exakten Funktionen zu erfassen sind. Als Grundlage für unsere weitere Untersuchung dieser beiden Fragen skizzieren wir die bekannte Behandlung des Exzitons, bei der die COULOMB-Wechselwirkung Elektron—Defektelektron erfaßt wird. Vor der Einstrahlung liege der Grundzustand vor, der weiterhin als Einteilchendeterminante angesetzt wird, wobei im Falle des Isolators die Verwendung von Drehwellen oder die von lokalisierten (WANNIER-) Funktionen einander gleichwertig sind\*. Zur Beschreibung der angeregten Zustände ist es jedoch zweckmäßiger, die lokalisierten Funktionen zu benutzen. Dementsprechend besteht der bekanntere Ansatz für die Wellenfunktion des Exzitons aus einer geeigneten Linearkombination von Determinanten, die aufgebaut sind aus  $n-1$  (atomaren) Funktionen  $a(r)$ , die an  $n-1$  verschiedenen Gitterpunkten lokalisierte Elektronen im Grundzustand beschreiben, und aus einer weiteren Funktion  $b(r)$ , die ein Elektron in einem ebenfalls lokalisierten, jedoch angeregten Zustand beschreibt. Am Orte  $l$  befinde sich das unbesetzte Atom („Loch“), am Orte  $l+m$  das angeregte Elektron. Der allgemeine Ansatz lautet also:

$$\sum c_{l,m} D_{l,m}$$

mit  $D_{l,m} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \dots & a(r_1 - l - a) & b(r_1 - l - m) & a(r_1 - l + a) & \dots \\ & (r_2 - l - a) & & & \\ & \vdots & & & \\ & (r_n - l - a) & & & \end{vmatrix} \quad (4.2)$

wobei sich auf Grund der allgemeinen Form der Lösung zeigen läßt, daß die Summe die folgende speziellere Gestalt hat\*:

$$\sum_{l,m} e^{i\mathfrak{R}l} c_m D_{l,m} \quad (4.3)$$

Wie man sich sofort überzeugt, sorgt diese Lösungsform dafür, daß der Ansatz (4.2) Eigenfunktion zum Translationsoperator  $P$  mit dem Eigenwert  $e^{i\mathfrak{R}a}$  wird, so daß das darin auftretende  $\mathfrak{R}$  mit dem in der allgemeinen Lösungsform tatsächlich identisch ist.

\* Vgl. das Referat von H. VOLZ in Halbleiterprobleme, Bd. I. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1954.

Unter Benutzung des Defektelektronenbegriffs lassen sich noch Vereinfachungen der Form (4.3) rechtfertigen. Sieht man nämlich von Austauschintegralen (bei der gegenseitigen COULOMBSchen Wechselwirkung zwischen den Elektronen) ab und betrachtet die lokalisierten Funktionen als aufeinander orthogonal (was z. B. bei der Benutzung von WANNIER-Funktionen in Strenge erfüllt ist), so läßt sich die Funktion (4.3), die sich auf  $n-1$  Elektronen im unteren und 1 Elektron im oberen Band bezieht, in adäquater Weise ersetzen durch

$$\sum_l e^{i\mathfrak{R}l} c_m a(\mathbf{r}-l) b(\mathbf{r}'-l-m), \quad (4.4)$$

wobei nur noch die Koordinate  $\mathbf{r}$  des Defektelektrons und die Koordinate  $\mathbf{r}'$  des angeregten Elektrons auftritt. Das  $\mathfrak{R}$  ist genau das, gleiche wie in (4.3).

Die Lösung (4.3) ist natürlich erst vollständig durch die numerische Angabe der Koeffizienten bestimmt. Dabei sind bekanntlich zwei Klassen von Koeffizienten zu unterscheiden. Einmal gibt es Lösungen, bei denen die  $c_m$  mit wachsendem Abstand  $|m|$  von Elektron-Defektelektron verschwinden. Hier handelt es sich um wasserstoffähnliche Exzitonzustände, in denen Elektron und Defektelektron einander umkreisen. Daneben gibt es auch Zustände, bei denen Elektron und Defektelektron aneinander praktisch ungestört vorbeifliegen, wobei näherungsweise keine Abstandskorrelation besteht, so daß die  $c_m$  genähert alle den gleichen Betrag haben und, wie sich weiter leicht zeigen läßt, von der Form  $e^{i\mathfrak{E}m}$  sind. Setzen wir in diesem Falle noch  $l+m=n$ , so zerfällt die Summe (4.4) in ein Produkt aus zwei Summen:

$$\sum_n e^{i\mathfrak{E}n} b(\mathbf{r}'-n) \cdot \sum_l e^{i(\mathfrak{R}-\mathfrak{E})l} a(\mathbf{r}-l), \quad (4.5)$$

wobei der erste Faktor die Wellenfunktion des Elektrons, der zweite die des Defektelektrons darstellt. In allen diesen ganz verschiedenartigen Funktionenformen (4.3), (4.4) und (4.5) tritt das auch in unserer Auswahlregel (2.8) vorkommende und durch sie bestimmte  $\mathfrak{R}$  auf. Da der Anfangszustand  $\mathfrak{R}_1=0$  ist, finden wir also:

$$\mathfrak{R}_2 = \mathfrak{R}_s \approx 0.$$

Unsere Auswahlregel gibt jedoch keine Auskunft darüber, ob der Übergang in die „gebundenen“ Exzitonzustände oder in die Zustände des freien Elektronen-Defektelektronenpaares erfolgt, bei welchem letzterem auch noch die  $\mathfrak{E}$ -Zahl beliebig sein kann.

Die übliche Darstellung (4.3) bzw. (4.4) des Exzitonzustandes erfaßt noch keinerlei Korrelationseffekte\* zwischen den Elektronen des

\* Von den Antisymmetrie-Effekten (PAULI-Prinzip) abgesehen.

Valenzbandes. Insbesondere wird hierbei auch noch nicht die polarisierende Wirkung des unbesetzten und damit positiv geladenen Atoms am Orte  $l$  sowie des doppelt besetzten und damit negativ geladenen Atoms am Orte  $l+m$  auf die jeweiligen Nachbaratome wiedergegeben. Auf eine wichtige, organisch aus (4.3) hervorgehende Erweiterung, die die Polarisierungseffekte zumindest pauschal berücksichtigt, hat schon SCHOTTKY an anderer Stelle<sup>3,4</sup> hingewiesen. Diese Erweiterung besteht in einer geeigneten Abänderung der lokalisierten Elektronenfunktionen  $a(x)$  in der Nähe der Orte  $l$  und  $l+m$ . Um die Korrelation zwischen den Valenzelektronen noch genauer zu erfassen, sind noch weitere Determinanten hinzuzunehmen, deren Aufbau ebenfalls von SCHOTTKY schon an anderer Stelle diskutiert wurde. Entscheidend für unsere jetzigen Betrachtungen ist, daß bei allen diesen Abänderungen der „ $\mathcal{R}$ -Charakter“ der Wellenfunktion, wie er im VOLZschen Satze verankert ist, erhalten bleibt. Unsere Auswahlregel (2.8) behält also bei jeder einzelnen Näherungslösung innerhalb einer Kette von verschiedenen guten Approximationen bis zur exakten Lösung hin ihre Bedeutung bei. Wir sehen also an diesem Beispiel, daß gewisse Züge\*, in unserem Falle die optischen Auswahlregeln, der (relativ groben) Einelektronentheorie (und ihrer Verbesserungen) sich in der exakten Vielelektronentheorie wiederfinden, wodurch erst die Aussagen der Einelektronentheorie nachträglich ihre Rechtfertigung erfahren\*\*. Auf die Behandlung der hier noch offen gebliebenen Frage, wie Überschuß-, Defektelektron und Exziton unabhängig von jeder Näherung zu charakterisieren sind, gehen wir in §6 ein und besprechen zunächst die Näherungsansätze, die sich in Analogie zum starren Gitter nun beim schwingenden Gitter bieten.

## 5. Elektronen im beweglichen Gitter

Bei nur schwacher Kopplung zwischen Elektronenbewegung und Gitterschwingungen stellt der Ansatz der Wellenfunktionen als Produkt aus einer Elektronenfunktion und einer Funktion für die Gitterschwingungen schon eine recht brauchbare Näherung dar, so daß sich bei Einstrahlung lediglich der Elektronenzustand nach dem Auswahlatz (2.8) des ruhenden Gitters ändert. Der einzige Unterschied zwischen der Formulierung des Auswahlatzes für das ruhende und dem für das schwin-

\* Ebenso z.B. auch das Verhalten der Elektronengesamtheit im konstanten elektrischen Feld. Siehe hierzu Z. phys. Chem. **198**, 61 (1951) und VOLZ, H.: Z. Physik **138**, 330 (1954).

\*\* Wir verweisen in diesem Zusammenhange auch auf WONSSOWSKI, S. W.: Uspechi Fiz. Nauk **1952**, 289, deutsch in Fortschr. Phys. **1**, 239 (1954).

<sup>3</sup> SCHOTTKY, W.: Vorlesungen über Halbleiterphysik. Unveröffentlicht.

<sup>4</sup> SCHOTTKY, W.: Diskussion zu Referat VOLZ in Halbleiterprobleme, Bd. I. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1954.



gende Gitter besteht in diesem Falle darin, daß bei letzterem auf beiden Seiten der Gleichung additiv der gleiche, vom Gitterschwingungsanteil gelieferte konstante  $\mathfrak{R}_g$ -Wert hinzutritt.

Interessant wird unsere Auswahlregel (2.8) hingegen bei Gittern, in denen eine mittelstarke bis starke Kopplung herrscht, wie dies bei polaren Kristallen der Fall ist. Hier ist bekanntlich die Elektronenbewegung von einer Gitterdeformation begleitet, wobei verschiedene Zustände des Elektrons jeweils verschiedene Gitterdeformationen mit sich führen. Infolgedessen kommt es bei einem optischen Übergang des Elektrons auch zu einer anderen Anordnung des Gitters, was mit einem Austausch von Schallquanten und dementsprechend mit einem allgemeineren  $\mathfrak{R}$ -Gesetz als (1.2), nämlich (2.8) verbunden ist, das sich nun auf das Gesamtsystem bezieht.

Während das Problem des Überschußelektrons in einem solchen Kristall (Polaronenproblem!) schon kräftig vorangetrieben worden ist, fehlen bislang entsprechende Untersuchungen am Exzitonproblem. Auf Lösungsansätze für das Exziton, die sich in Anlehnung an das ruhende Gitter finden lassen, ist inzwischen an anderer Stelle hingewiesen worden<sup>5</sup>. Während es für die Beschreibung des Isolatorgrundzustandes weiterhin sinnvoll erscheint, einen Produktansatz aus Elektronenfunktion und Funktion für die Gitterschwingung zu versuchen (die Bandlücke behindert nämlich stark die Anregung der Elektronen durch Gitterschwingungen), wurde für das Exziton selbst eine Funktion der Form (4.2) angesetzt, wobei aber die Koeffizienten  $c_{l,m}$  nun noch Funktionen der Variablen der Gitterschwingungen sind. Wesentlich gerade auch für unsere Auswahlregel ist, daß sich auf Grund der allgemeinen Lösungsform (3.1) die Koeffizienten in der Form  $e^{i\mathfrak{R}l} c_m$  schreiben lassen, wodurch die Quantenzahl  $\mathfrak{R}$  wieder ihren Platz in der Wellenfunktion erhält.

## 6. Zum Zusammenhang zwischen Überschuß-, Defektelektron und Exziton

Der allgemeinen Form nach ordnen sich die Wellenfunktionen dieser Gebilde natürlich der vom VOLZschen Satz festgelegten Gestalt (2.1) unter. Zur weiteren Charakterisierung müssen wir an die beim Bändermodell gewonnenen Erkenntnisse anknüpfen, wobei wir mit dem Überschuß- und dem Defektelektron beginnen. In beiden Fällen gehen die Anregungszustände stetig aus dem Grundzustand hervor und außerdem besitzen beide Gebilde, so lange wir uns auf nicht zu große Anregungsenergien beschränken, nur die drei Freiheitsgrade der Translation, so daß

<sup>5</sup> HAKEN, H.: Referat in Halbleiterprobleme, Bd. II. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1955.

die verschiedenen Bewegungszustände durch die Angabe von  $\mathfrak{R}$  allein schon festgelegt sind. Nach dem heutigen Stand der Kenntnis des Mehrelektronenproblems im Festkörper sollten diese beiden Eigenschaften auch hinreichend sein, um den Überschuß- bzw. Defektelektronenzustand zu kennzeichnen\*.

Eine wichtige Aufgabe wird es sein, die „Lokalisation“ des Überschuß- bzw. Defektelektrons mit Hilfe der die verschiedenen Bewegungszustände beschreibenden Wellenfunktionen  $e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{R}} u_{\mathfrak{R}}$  zu bewerkstelligen. Die Möglichkeit dazu ergibt sich in Verallgemeinerung des WANNIERSchen Theorems auf das Mehrelektronensystem mit Hilfe der folgenden Vorschrift<sup>6</sup>:

$$A_I(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_{\mathfrak{R}} e^{-i\mathfrak{R}I} \cdot e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{R}} u_{\mathfrak{R}}. \quad (6.1)$$

Wenn man von den bisherigen Näherungsansätzen, etwa der Form (4.3), annimmt, daß sie wenigstens qualitativ den Sachverhalt richtig treffen, so prüft man an diesen Beispielen unmittelbar nach, daß durch die Vorschrift (6.1) wirklich eine Lokalisation des Überschuß- bzw. Defektelektrons am Orte  $I$  beschrieben wird. Genau wie bei den WANNIERSchen Einelektronenfunktionen ist aus (6.1) umgekehrt wieder die Wellenfunktion mit Hilfe der Vorschrift zu gewinnen:

$$e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{R}} u_{\mathfrak{R}} = \sum_I e^{i\mathfrak{R}I} A_I(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n). \quad (6.2)$$

Diese Klappwellendarstellung bringt das örtliche Voranschreiten des Überschuß- bzw. Defektelektrons zum Ausdruck\*\*.

Betrachten wir nun das Exziton. Durch die Existenz von Defektelektron und Überschußelektron innerhalb des Exzitons wird dieser Zustand durch die Angabe von  $\mathfrak{R}$  nicht mehr eindeutig beschrieben. Andererseits ist es physikalisch einleuchtend, daß in irgendeinem Sinne ein Zusammenhang zwischen der Wellenfunktion des Exzitons einerseits und den Wellenfunktionen von Überschuß- und Defektelektron andererseits bestehen muß, wobei die beiden Freiheitsgrade auftreten. Denken wir nämlich an die ionisierten Zustände des Exzitons und nehmen weiter an, daß das Überschußelektron relativ rasch am Defektelektron vorbei-

\* Eventuell könnten allerdings auch noch die Supraleitungszustände in Betracht kommen.

\*\* Die Funktionen geben uns übrigens ein Kriterium an die Hand zu entscheiden, ob ein (irgendwie uns vorgegebenes) Funktionensystem der Form  $e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{R}} u_{\mathfrak{R}}$ , nur  $\mathfrak{R}$  variabel, einen Überschuß- oder Defektelektronenzustand beschreibt. Dazu bilde man aus diesen Funktionen die Funktionen  $A_I$  und berechne von den letzteren die Wahrscheinlichkeitsdichte. Integriert man nun über einen kleinen Bereich, so wird an allen Stellen des Gitters praktisch eine konstante Dichte herrschen, nur in der Nähe des Lokalisierungspunktes wird die Dichte größer bzw. kleiner sein.

<sup>6</sup> Siehe auch VOLZ, H.: a. a. O.

fliegt, so besteht praktisch keinerlei Korrelation zwischen den beiden Teilchen. Man sollte daher annehmen, daß sich die Wellenfunktion des Exzitons in einem solchen Zustande mit Hilfe der (exakten) Wellenfunktionen von Überschuß- und Defektelektron konstruieren läßt. Dem steht zunächst das Hindernis im Wege, daß sich diese beiden Wellenfunktionen ja gar nicht auf die Einzelteilchen, sondern je auf das Gesamtsystem der Elektronen beziehen, so daß eine einfache Produktbildung hier ausgeschlossen erscheint. Ein Ansatzpunkt zur Überwindung dieser Schwierigkeit bietet sich wie folgt: Wir denken uns dazu den Exzitonenzustand in eine Überlagerung von Zuständen  $G_{l,m}$  zerlegt, die die Lokalisation des Defektelektrons am Orte  $l$  und die des Überschußelektrons am Orte  $m$  beschreibt:

$$\sum c_{l,m} G_{l,m}(r_1, \dots, r_n).$$

Ziel unserer Überlegungen ist es, diese Funktionen  $G_{l,m}$  aus den lokalisierten Funktionen des Überschußelektrons bzw. Defektelektrons, die wir als bekannt voraussetzen, zu gewinnen. Da die Bewegung von Überschuß- und Defektelektron unabhängig voneinander erfolgt und sie keinen Gitterpunkt auszeichnen, besitzen die Wahrscheinlichkeitsamplituden der Funktionen  $G(l, m)$  (gleiche Normierung vorausgesetzt) alle den gleichen Betrag und haben, wie sich genauer begründen läßt, die Form:

$$c_{l,m} = e^{i R_1 l + i R_2 m}.$$

Die Unabhängigkeit der Bewegung von Überschuß- und Defektelektron muß weiterhin in der speziellen Form der Funktionen  $G(l, m)$  zum Ausdruck kommen. Um diese Unabhängigkeit der verschiedenen Bereiche des Kristalls mathematisch zu erfassen, zerlegen wir die lokalisierte Gesamtfunktion  $G(l, m)$  in eine Reihe nach Determinanten aus lokalisierten Einelektronenfunktionen, die also die Lokalisation eines Elektrons an einem Gitterpunkte beschreiben, wobei ein vollständiger Satz von Anregungszuständen an diesem Punkte zur Verfügung steht. Die Zerlegung hat also die Gestalt:

$$\sum c \left( \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \dots \right) \uparrow \cdot D \left( \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \dots \right) \uparrow \left| \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} \right|; r_1 \dots r_n$$

Ort  $\rightarrow$  Zustand      Ort  $\rightarrow$  Zustand

Koeffizient      Determinante

Die Indizierung ist dabei wie folgt vorgenommen: Nach rechts ist der Ort aufgetragen, um den die WANNIER-Funktion jeweils lokalisiert ist, nach oben die verschiedenen Anregungszustände am gleichen Ort. In die einzelnen Kästchen ist nun einzusetzen, ob der betreffende

Zustand mit einem Elektron besetzt ist oder nicht. Das Koeffizientensystem

$$c(\dots) \quad (6.3)$$

kann man bekanntlich wieder als Wellenfunktion auffassen. Wenn die Vorgänge um das Überschuß- bzw. Defektelektron aber sich gegenseitig nicht beeinflussen, so heißt dies, daß die Verteilung der Elektronen auf die einzelnen Zustände in diesen beiden Bereichen voneinander unabhängig sind, d. h. daß die Wellenfunktion (6.3) sich als Produkt schreiben lassen muß:

$$c(n_1 | n_2) = c_1(n_1) c_2(n_2).$$

Ganz entsprechende Überlegungen lassen sich natürlich auch für das Überschuß- bzw. Defektelektron allein machen. Hier haben wir aber den Vorteil, daß wir die lokalisierten Funktionen (6.1) schon direkt wie angegeben aus den Lösungsfunktionen der SCHRÖDINGER-Gleichung berechnen können. Zerlegen wir die lokalisierten Gesamtfunktionen nun wieder in die Reihe nach Determinanten aus Einzelwellenfunktionen, so ergibt sich wieder ein Koeffizientenschema, das wir nun aber als bekannt voraussetzen dürfen. Auch hier lehrt uns die Auffassung des Koeffizientenschemas als Wellenfunktion sofort, daß wir die Koeffizienten aufspalten können in ein Produkt, in welchem sich etwa der erste Faktor auf das ungestörte Gitter, der andere Faktor auf die Umgebung des Überschuß- bzw. Defektelektrons bezieht.

Liegt das Defektelektron in der lokalisierten Exzitonenfunktion  $G_{l,m}$  links vom Überschußelektron, dann bilden wir:

$$\begin{array}{lcl} e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{R}} u & \rightarrow A(l) \rightarrow d \approx d_1(\dots) d_2(\dots) \\ \text{Defekt-El.} & & \text{Defekt} \quad \text{ungestört} \\ \\ e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{R}} u & \rightarrow \tilde{A}(m) \rightarrow \tilde{d} \approx \tilde{d}_1(\dots) \tilde{d}_2(\dots) \\ \text{Überschuß-El.} & & \text{ungestört} \quad \text{Überschuß} \end{array}$$

und daraus für das Exziton:

$$\underbrace{d_1(\dots) \cdot \tilde{d}_2(\dots)}_{\text{Exziton}} \rightarrow G(l, m) \rightarrow e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{R}} U.$$

Defekt      Überschuß      Exziton      Exziton

Im allgemeinen ist es natürlich den numerisch vorgegebenen Koeffizienten nicht sofort anzusehen, ob sie ein Produkt und welches die einzelnen Faktoren sind. Um diese explizite Faktorzerlegung kommen wir aber umhin, wenn wir bilden:

$$\sum_{(n_2)} d(n_1, n_2) \tilde{d}(n_2, n_3) \approx d_1(\dots) \cdot \tilde{d}_2(\dots) \cdot \text{const},$$

Defekt      Überschuß

wobei über alle mittleren Besetzungszahlen aufzusummieren ist.

Mit diesen Betrachtungen ist, wie uns scheint, wenigstens prinzipiell ein Weg gezeigt, wie aus den Wellenfunktionen von Überschußelektron und Defektelektron im Rahmen der Mehrelektronentheorie auch die Wellenfunktion des ionisierten Exzitons zu gewinnen ist. Wenngleich diese Methode zunächst noch unhandlich sein dürfte, so bleibt zu hoffen, daß sich hieran die Entwicklung eleganterer Methoden anschließen wird, die insbesondere dann auch die Behandlung nicht ionisierter Exziton-zustände ermöglichen. Bei diesen Betrachtungen darf indessen nicht übersehen werden, daß in wichtigen Fällen auch die Wirkung der Gitterschwingungen zu berücksichtigen ist, zu deren Einbeziehung in diesem letzten § noch kein Versuch unternommen wurde.

---



Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Frankfurt a.M.

## Eine Methode zur Messung der Einfangzeit von Neutronen einer Po—Be-Quelle in wasserstoffhaltigen Substanzen\*

Von

PAUL DIETRICH

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. Oktober 1955)

Es werden Versuche beschrieben, bei denen die beim Prozeß  $\text{Be}^9(\alpha, n)\text{C}^{12}_6$  gleichzeitig mit den Neutronen emittierten  $\gamma$ -Quanten einer Po—Be-Quelle zur Koinzidenz gebracht werden mit den bei der Vereinigung der Neutronen mit Protonen entstehenden Rekombinationsquanten. Wegen der endlichen Lebensdauer der Neutronen bis zum Einfang, wurde dabei die Methode der verzögerten Koinzidenzen eingesetzt.

### I. Einleitung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Messung der Rekombinationswahrscheinlichkeit von Neutronen mit Protonen. Diese in vieler Hinsicht wichtige Problemstellung ist der Gegenstand einer Reihe von Arbeiten, in denen nach verschiedenen Methoden der Einfangquerschnitt  $\sigma_e$  bestimmt wird. Bekanntlich hängt der Einfangquerschnitt  $\sigma_e$  und die Lebensdauer  $t$  der Neutronen über die Beziehung zusammen

$$\sigma_e = \frac{1}{Nt} \cdot \frac{1}{v}, \quad (1)$$

wobei  $N$  die Zahl der Atome pro  $\text{cm}^3$  und  $v$  die mittlere Geschwindigkeit der Neutronen ist. Da der Einfangquerschnitt nach Aussage der Theorie (s. S. 118), umgekehrt proportional der Neutronengeschwindigkeit ist, wird die Lebensdauer  $t$  im Bereich kleiner Neutronengeschwindigkeiten — um die es sich meistens handelt — unabhängig von der Geschwindigkeit der Teilchen. Eine genaue Bestimmung des Einfangquerschnitts setzt dagegen eine Monochromatisierung der Neutronen voraus.

Zwei Autoren berichten von einer  $\sigma_e$ -Bestimmung über die direkte Messung der Einfangzeit [1], [9]: BAKER und BACHER [1] untersuchen die verzögerte Emission von thermischen Neutronen, die aus einem Paraffinblock austreten, der eine künstliche, modulierte Neutronenquelle umschließt. Die Neutronen werden mit Hilfe einer  $\text{BF}_3$ -Ionisationskammer gezählt.

\* M. CZERNÝ und F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.

Je  $50 \mu\text{sec}$  lang werden Neutronen erzeugt,  $t \mu\text{sec}$  gewartet und weitere  $50 \mu\text{sec}$  lang Neutronen in der Kammer registriert. Die Zahl der Neutronen wird in Abhängigkeit von der Wartezeit aufgetragen. Aus der gefundenen Exponentialfunktion ergibt sich eine Einfangzeit von

$$t = 170 \mu\text{sec} \pm 5\% \text{ für Paraffin.}$$

Einige Monate später stellen MANLEY [9] und Mitarbeiter die gleichen Messungen in Wasser an unter Berücksichtigung der Diffusion der Neutronen. Gemessen wird hinter drei verschieden dicken Wasserschichten. Daraus läßt sich ein mittlerer Wert für die Einfangzeit thermischer Neutronen in Wasser angeben:

$$t = 209 \mu\text{sec} \text{ für Wasser.}$$

Eine sehr sorgfältige Messung des Einfangquerschnitts liegt von WHITEHOUSE und GRAHAM [12] vor. Sie vergleichen die Absorption monochromatischer thermischer Neutronen eines U-Piles in einer H-haltigen Flüssigkeit mit und ohne Bor als Vergleichssubstanz. Dabei ergibt sich für Neutronengeschwindigkeiten von  $2,2 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$ :

$$\sigma_e = (0,310 \pm 0,012) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Die anderen Meßergebnisse für den Einfangquerschnitt variieren zwischen

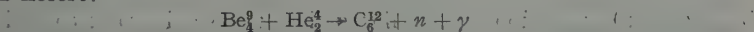
$$0,235 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \quad \text{und} \quad 0,32 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

In der vorliegenden Arbeit wird eine direkte Lebensdauermessung in Paraffin und Wasser mit Hilfe der Methode der verzögerten Koinzidenzen durchgeführt.

## II. Methode der verzögerten Koinzidenzen

Das Prinzip der Meßanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich.

$Q$  bedeutet eine Po—Be-Quelle, die Neutronen nach folgendem Kernprozeß liefert:



Das Energieschema zu diesem Prozeß [2] ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Beim Beschuß von Beryllium mit  $\alpha$ -Teilchen entsteht ein angeregter Kohlenstoffkern, der nur in 10% aller Fälle durch Neutronenemission direkt in den Grundzustand übergeht [8]. Die übrige Emission von Neutronen verläuft über Zwischenniveaus, wobei der restliche Energiebetrag in Form von  $\gamma$ -Quanten emittiert wird. Da die Lebensdauer der Zwischenniveaus sehr klein ist, sind die meisten Neutronen von  $\gamma$ -Quanten begleitet, was durch Messungen von MAIER-LEIBNITZ [8] festgestellt wurde. Diese  $\gamma$ -Quanten können daher zur indirekten Anzeige der Neutronenemission verwandt werden. Zur Anzeige der Quanten

werden die vier inneren Zählrohre der zylindersymmetrischen Anordnung (Fig. 1) benutzt. Die äußeren Zählrohre registrieren die Rekombinationsquanten, die in der Substanz  $S$  bei der Anlagerung von Neutronen an Protonen gebildet werden. Die Impulse der inneren Zählrohre werden um die Lebensdauer der Neutronen in der Substanz elektrisch verzögert und mit den Impulsen des äußeren Zählrohrsystems zur Koinzidenz gebracht. Um die in der Substanz entstehenden Rekombinationsquanten möglichst von dem inneren Zählrohrkranz fernzuhalten, wurde ein 5 cm starker Bleizylindermantel zwischen die vier inneren Zählrohre und die Substanz gelegt.

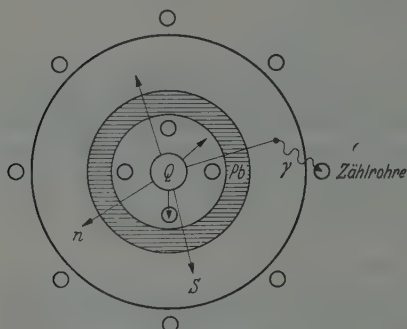


Fig. 1. Neutronenquelle  $Q$ , Einfangsubstanz  $S$  und Anordnung der Zählrohre

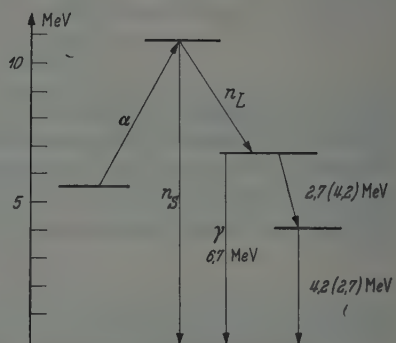


Fig. 2. Energieschema zum Prozeß  $\text{Be}_9^4(\alpha, n)\text{C}_{13}^6$

Zur Erreichung einer großen Intensität der  $n-p$ -Rekombinationsquanten muß die optimale Schichtdicke der Absorptionssubstanz ermittelt werden, bei der einerseits die größte Zahl der langsamen Neutronen angelagert wird, andererseits die Absorption der Rekombinationsquanten am geringsten ist. Bereits 1935 führte FLEISCHMANN [6] Messungen in dieser Richtung aus. Als Neutronenquelle benutzte er ein 80 mc Ra—Em-Berylliumpulver-Präparat, das während der Messungen in einem 40 cm<sup>3</sup> Bleiquader eingeschlossen war. Die schon aus der Quelle austretenden langsamen Neutronen filterte er durch  $\text{B}_2\text{O}_3$  ab. Durch Variation einer Paraffinschicht im Anschluß an das  $\text{B}_2\text{O}_3$  ergibt sich eine Kurve für die Intensität der Rekombinations- $\gamma$ -Quanten, die bei 12 cm Paraffin ein Maximum hat und nach größeren Schichtdicken hin exponentiell abfällt. Man deutet das Ergebnis bekanntlich so: Die Anzahl der erfolgten Umwandlungen  $H(n, \gamma)d$  ist in jeder Tiefe proportional der dort vorhandenen langsamen Neutronen. Sobald die Dicke der Paraffinschicht so groß geworden ist, daß auf ihrer Rückseite keine langsamen Neutronen mehr ankommen, hat die Anzahl der stattgefundenen Umwandlungen ihren Sättigungswert erreicht. Eine weitere Verstärkung der Paraffinschicht bewirkt nur noch eine Absorption der

$\gamma$ -Strahlung, was durch den exponentiellen Abfall der Kurve wiedergegeben wird. Auf Grund dieser Messungen wurde für Paraffin und Wasser eine Schichtdicke von 12 cm gewählt. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß eine Po—Be-Quelle einer Ra—Be-Quelle vorzuziehen ist, da die Intensität der  $\gamma$ -Strahlung des Radiums sich sehr stark störend bemerkbar macht. Von einem 90,2 mg Ra—Be-Präparat, das für die ersten vorbereitenden Messungen benutzt wurde, werden selbst nach 15 cm Pb-Filterung noch  $2 \cdot 10^6$   $\gamma$ -Quanten — berechnet aus den 12 $\gamma$ -Linien des Radiums mit ihren jeweiligen Absorptionskoeffizienten — in den Gesamtraum emittiert. Für die weiteren Messungen wurde daher ein 50 mc Po—Be-Präparat benutzt, das von der Firma Radium-Chemie in Frankfurt mit einem aus Amersham (England) bezogenen Po-Präparat hergestellt war. Das Präparat befand sich in einer Glasröhre von 0,8 cm Durchmesser und 6 cm Länge, die ein zylindrischer Bleibehälter von 3 cm Wandstärke umschloß.

### III. Koinzidenzapparatur

Beim Aufbau einer Koinzidenzapparatur\* ist eine Reihe von Gesichtspunkten zu berücksichtigen, die für ein einwandfreies Arbeiten der Apparatur notwendig sind. Die Auflösungszeit  $T$  der Apparatur muß im Vergleich zu der zu messenden Verzögerungszeit hinreichend klein sein. Es betrug bei dem nachfolgend beschriebenen Verstärker etwa  $10^{-7}$  sec, während die zu messende Verzögerungszeit die Größenordnung von  $10^{-4}$  sec hatte. Normale Zählrohrimpulse haben ebenfalls diese Breite. Dabei entfallen 0,1 bis 1  $\mu$ sec je nach der Schaltung auf den Impulsanstieg. Es ist also notwendig, die Zählrohrimpulse entsprechend zu verengen. Auch für eine gleichmäßige Höhe der Impulse muß Sorge getragen werden.

Der prinzipielle Aufbau der Apparatur ergibt sich aus dem Blockschema der Fig. 4. Wir erklären im folgenden der Reihe nach die einzelnen Stufen dieses Blockschemas.

*Die Zählrohrimpulsanpassungsstufe.* Es wurden vier parallel geschaltete mit acht parallel geschalteten Zählrohren in Koinzidenz gebracht. Da es einerseits nicht möglich ist, Zählrohre mit gleicher Einsatzspannung und gleichem Zählbereich zu bauen, andererseits die Impulshöhe innerhalb des Zählbereichs mit steigender Spannung wächst, wurde die vom Netzteil kommende, glimmröhrenstabilisierte Hochspannung über 12 hochohmige Spannungsteiler geleitet, die eine Variation der Hochspannung um je 200 V gestatten. Diese Anordnung ermöglicht es, die von jedem Zählrohr kommenden Impulse auf genau gleiche Amplitude abzustimmen. Die Impulshöhe wurde auf 0,5 V eingestellt.

\* Die hier benutzte Koinzidenzapparatur wurde im wesentlichen im Rahmen einer Diplomarbeit [4] gebaut und hier auf kernphysikalische Probleme angewandt.

*Der Vorverstärker.* Ein breitbandiger Vorverstärker sorgte für die Verstärkung der Zählrohrimpulse und die Erhaltung eines steilen Impulsanstiegs.

*Die Begrenzerstufe (SCHMITT-TRIGGER-Stufe).* Die Begrenzerstufe ist ein Univibrator, der zum Ansprechen Eingangsimpulse von mindestens 5 V Amplitude benötigt, die hier vom Vorverstärker geliefert werden. Für jeden vom Vorverstärker kommenden Impuls erzeugt sie einen Rechteckimpuls von konstanter Höhe und Breite. Damit ist das Auflösungsvermögen bereits von der Amplitude der Eingangsimpulse unabhängig.

Ein an die Begrenzerstufe angeschlossenes RC-Glied mit einer Zeitkonstanten von  $5 \cdot 10^{-7}$  sec legt den zeitlichen Beginn des Rechteckimpulses fest.

*Der Sperrschwinger oder geblockte Impulsgenerator.* Die durch Differentiation aus dem Rechteckimpuls gewonnene Impulsspitze soll wegen ihrer zu großen Breite noch nicht zur Koinzidenz verwandt werden, sondern noch einmal einen Sperrschwinger anstoßen. Der Sperrschwinger ist bekanntlich ein stark rückgekoppelter LC-Sender, der nach einer halben Schwingungsperiode durch eine hohe negative Vorspannung abgeblockt wird. Er besteht aus zwei Röhren mit einem Impulstransformator als gemeinsamen Anodenwiderstand. Der positive, von der Begrenzerstufe kommende, differenzierte Impuls erzeugt in der vorher gesperrten 1. Röhre einen Stromimpuls. Der Impulstransformator gibt diesen Impuls an das Gitter der 2. Röhre weiter. Dieser bewirkt eine Erhöhung des Anodenstromes usw. Es kommt eine Schwingung zustande. Sie findet ein Ende, wenn die an dem Gitterkondensator durch den Gitterstrom entstehende negative Spannung schneller ansteigt als die durch den Transformator an das Gitter gelieferte positive Spannung. Fällt aber die Gitterspannung, so sinkt auch der Anodenstrom. Das ergibt eine negative Anodenspannung, die auf das Gitter induziert wird und die Schwingung beendet. Daraus resultiert ein Impuls von etwa  $10^{-7}$  sec Breite, wenn man einen geeigneten Impulstransformator wählt.

*Die Koinzidenzstufe.* Die eigentliche Koinzidenzröhre ist eine Doppeltgitterröhre, die — eine 6 BN 6 — nach Angaben von FISCHER und MARSHALL [5] mit den kürzesten noch herstellbaren Impulsen ein Auflösungsvermögen von  $3 \cdot 10^{-9}$  sec hat. Die beiden von den Sperrschwingern kommenden Impulse werden auf je ein Gitter gegeben. Im Falle der Koinzidenz ergibt sich ein scharfer negativer Impuls an der Anode, der in einem Univibrator und einer weiteren Endstufe so weit verbreitert wird, daß eine mechanische Registrierung möglich wird.

*Das Verzögerungsgerät.* Das Verzögerungsglied wird zwischen Begrenzerstufe und Sperrschwinger des einen Kanals geschaltet. Damit



die aus dem Verzögerungsglied kommenden Impulse mit dem Zweig ohne Verzögerung übereinstimmen, werden die Ausgangsimpulse noch einmal über eine Begrenzerstufe und ein RC-Glied geschickt.

Die eigentliche Impulsverzögerung wird mit Hilfe einer Diode und einer linear ansteigenden, durch einen Sägezahn-generator erzeugten Spannung erreicht. Wenn an die Anode einer Diode eine positive mit der Zeit linear ansteigende Spannung gelegt wird und die Kathode eine positive Vorspannung besitzt, dann wird erst nach Erreichen dieser Vorspannung an der Kathode eine linear ansteigende Spannung entstehen. Der zeitliche Abstand  $AB$  zwischen der Auslösung des Sägezahns und dem Erreichen der Vergleichsspannung wird als Verzögerungszeit benutzt (Fig. 3). Eine Veränderung der Vergleichsspannung wird über einen Spannungsteiler vorgenommen. Als Impuls wird der zur Zeit  $B$  einsetzende, differenzierte Diodenstrom über einen Impulstransformator auf den anschließenden Vorverstärker induziert. Die Eichung des Verzögerungsgerätes wurde mit Hilfe eines quarzgesteuerten Senders von 163,94 kHz vorgenommen [4].

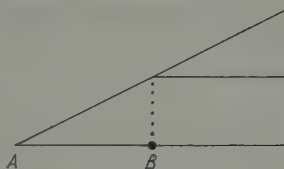


Fig. 3. Einsatz des verzögerten Impulses bei  $B$

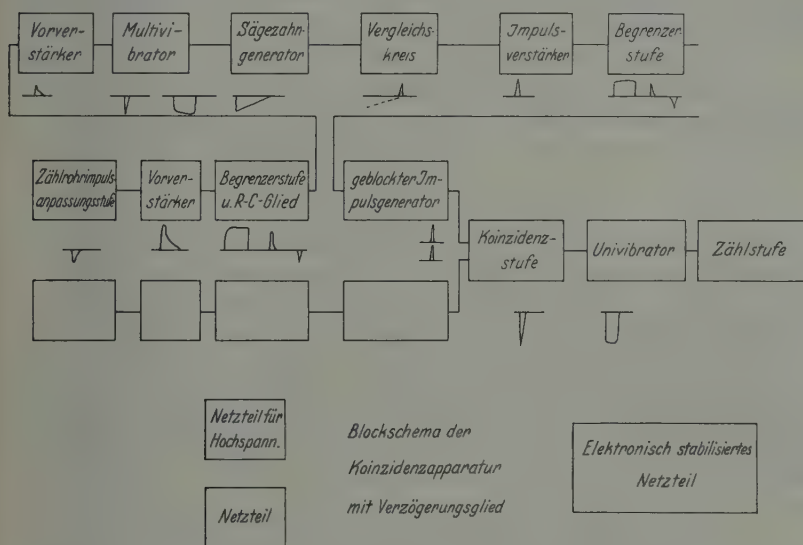


Fig. 4.

*Bestimmung der Auflösungszeit des Koinzidenzverstärkers.* Zur Angabe der zufälligen Koinzidenzen  $K$  ist die Kenntnis der Auflösungszeit erforderlich, die in dieser Arbeit nach zwei Methoden bestimmt wurde.

Bei der Messung der Auflösungszeit  $T$  mit Hilfe von zwei radioaktiven Strahlern erzeugt man künstlich zufällige Koinzidenzen durch zwei unabhängige radioaktive Quellen. Bekanntlich hängt die Koinzidenzzahl  $K$  mit den Stoßzahlen  $N_1, N_2$  der Verstärkerzweige nach der Beziehung zusammen

$$K = K_0 + 2 T N_1 N_2. \quad (2)$$

Dabei ist zu beachten, daß bei den hier vorkommenden hohen Impulsfolgen  $N_1, N_2$  unter Berücksichtigung der Auflösungszeit der Einzelzweige korrigiert werden müssen [7]. Mit dieser Methode ergab sich für die Auflösungszeit des Koinzidenzverstärkers

$$T = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ sec.}$$

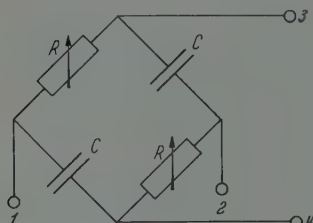


Fig. 5. Phasenbrücke

Für  $K_0$  findet man pro Stunde gerechnet den Wert 6.

Außerdem wurde die Koinzidenzauflösungszeit nach einer Methode gemessen, die bisher offensichtlich noch nicht verwandt wurde. Legt man an die Gitter der beiden Vorverstärker eine Wechselspannung, so wird diese beim Durchlaufen der einzelnen Verstärkerzweige in für die Apparatur geeignete Impulse verformt. Eine Messung der Auflösungszeit kann dann einfach dadurch erfolgen, daß den beiden Gittern der Vorverstärker Wechselspannungen bekannter Phasenverschiebung zugeführt werden, die zwischen den Punkten 1, 2 bzw. 3, 4 der Brücke entnommen werden. Die Phasenverschiebung ergibt sich dann bekanntlich aus der Beziehung

$$\varphi/2 = -\arctg \omega RC. \quad (3)$$

Bei der Messung der Auflösungszeit speist man die Gitter der Vorverstärker zunächst mit phasengleichen Spannungen und gleicht die Apparatur ab, so daß die eventuell durch die einzelnen Verstärker verursachten Phasenverschiebungen aufgehoben werden. Die Abgleichung kann mit den in den Begrenzerstufen eingebauten Potentiometern vorgenommen werden. Dann treten an der Koinzidenzröhre Koinzidenzimpulse auf mit der Frequenz der Wechselspannung. Man mißt nun den Brückenwiderstand, bei dem gerade keine Koinzidenzen mehr auftreten.

#### IV. Messungen und Meßergebnisse

Zur Messung der Be—Kern— $\gamma$ -Quanten sowie der Rekombinationsquanten wurden Messingzählrohre von 20 cm Länge, 4 cm Durchmesser und 0,1 cm Wandstärke benutzt, die mit einer 0,01 cm Wolframanode versehen waren. Die Füllung bestand aus 90 Torr Argon und 10 Torr Alkoholdampf. Nach sorgfältiger Präparation der Messingkathode durch

eine Glühbehandlung ergab sich ein Zählbereich von 300 V, ein Anstieg des Zählbereiches pro 100 V von 5 bis 6% und eine Empfindlichkeit gegenüber 2,61 MeV  $\gamma$ -Quanten von 2,1%.

Vor jeder Messung wurde die Eichung des Verzögerungsgliedes überprüft. Dazu wurde auf die Eingänge der Vorverstärker eine Wechselspannung von 10 kHz gegeben. Am Ausgang der Begrenzerstufe wurde die in Impulse verformte Wechselspannung abgenommen und einmal über das Verzögerungsgerät geschickt und zur Helligkeitssteuerung des Oszillographen benutzt. Die vom anderen Zweig abgenommene Impulsspannung wird direkt auf dem Schirm sichtbar gemacht. Bei einer Änderung der Verzögerungszeit wandern dann helle Lichtpunkte auf dem Oszillographenschirm als Impulse eines Kanals an den stehenden Impulsen des anderen Kanals vorbei.

Um Störeffekte von der Meßanlage und der Netzspannung zu erkennen, wurde das Gerät betriebsfertig eingestellt, nur die Zählrohrhochspannung für die Zeit einer Stunde unter die Einsatzspannung gesenkt. Eine Störung wäre dann von der Zählstufe registriert worden. Um ganz sicher zu sein, wurden die endgültigen Messungen in der Nacht durchgeführt.

*Meßergebnisse.* Mit einem Zählrohr innerhalb und außerhalb des Wasser- bzw. Paraffinmantels wurden zunächst Messungen durchgeführt, um die Ausbeute an Rekombinationsquanten für Wasser und Paraffin festzustellen. Es wurde gemessen:

Außen mit $H_2O$ pro min und Zählrohr . . . . .	587 Quanten
Außen ohne $H_2O$ pro min und Zählrohr . . . . .	313 Quanten
Zahl der Rekombinationsquanten . . . . .	274 Quanten
Außen mit Paraffin pro min und Zählrohr . . . . .	644 Quanten
Außen ohne Paraffin pro min und Zählrohr . . . . .	313 Quanten
Zahl der Rekombinationsquanten . . . . .	331 Quanten

Aus diesem Meßergebnis geht hervor, daß sich die Zahl der Rekombinationsquanten in Wasser und Paraffin etwa wie die Protonendichten der beiden Stoffe verhalten, was natürlich zu erwarten war. Zur Durchführung der endgültigen Messung wurden, wie Fig. 1 zeigt, im inneren Zählrohrkranz zur Messung der Beryllium—Kern— $\gamma$ -Quanten vier Zählrohre und im äußeren Zählrohrkranz acht Zählrohre zur Messung der Rekombinationsquanten parallel geschaltet. Die Gesamtzahl der in den beiden Zählrohrkränzen gemessenen  $\gamma$ -Quanten betrug:

Mit Paraffin im inneren Zählrohrkranz. . .	31 305 Quanten pro min,
mit Paraffin im äußeren Zählrohrkranz. . .	4887 Quanten pro min.
Mit Wasser im inneren Zählrohrkranz . . .	38 113 Quanten pro min,
mit Wasser im äußeren Zählrohrkranz . . .	3 634 Quanten pro min.

Nach Abzug des Nulleffekts verbleiben dann

für Paraffin . . . . . 2404 Rek.-Quanten/min,  
 und für Wasser. . . . . 1659 Rek.-Quanten/min,  
 an Kern- $\gamma$ -Quanten bei Messung mit Paraffin . . . 28600 pro min,  
 an Kern- $\gamma$ -Quanten bei Messung mit Wasser . . . 33854 pro min\*.

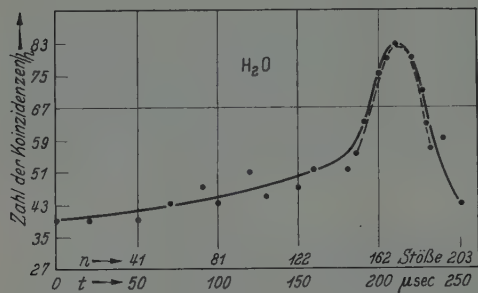


Fig. 6

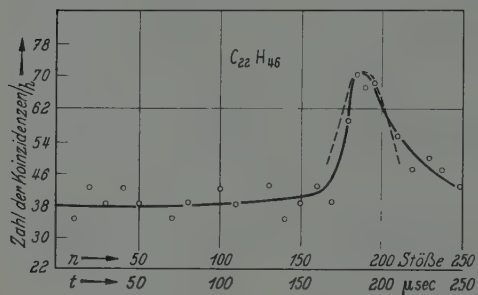


Fig. 7

Fig. 6 u. 7. Gemessene Kurven zur Angabe der mittleren Lebensdauer von Neutronen in Wasser und Paraffin

durch die hohe  $\gamma$ -Einstrahlung in die vier inneren Zählrohre eine Grenze gesetzt, da die Zählrohre für die Zeit der Durchmessung einer Kurve nicht ausgetauscht werden dürfen.

Bestimmt man die Lebensdauer der Neutronen einfach aus der Lage der Maxima der Kurven, wobei etwa ein Fehler von  $5 \mu\text{sec}$  unterlaufen kann, so ergeben sich die folgenden Werte:

Wasser:  $t = 210 \mu\text{sec}$ ,

Paraffin:  $t = 185 \mu\text{sec}$ .

Bedenkt man außerdem, daß aus apparativen Gründen ebenfalls ein

\* Die Zahl der Kern- $\gamma$ -Quanten (vom Präparat kommend) müßte bei Wasser und Paraffin die gleiche sein. Der Unterschied rührt her von der Verwendung anderer Zählrohre bei Wasser als bei Paraffin und damit von der verschiedenen Empfindlichkeit gegenüber  $\gamma$ -Strahlung.

Die Zahl  $K$  der zufälligen Koinzidenzen läßt sich nun nach Gl. (2) aus der gemessenen Gesamtzahl ausrechnen. Für Paraffin ist  $K = 58$  und für Wasser  $K = 53$  pro Stunde. Die gemessenen Koinzidenzen wurden um diese zufällige Koinzidenzanteile vermindert.

Variiert man die Verzögerungszeit um je 5 oder  $10 \mu\text{sec}$  auf der gesamten Zeitskala, so ergeben sich für Wasser und Paraffin die beiden Kurven auf S. 116. Dabei wurde für jeden Meßpunkt eine Zeit von 2 Std verwandt, um im Hinblick auf die zufälligen Koinzidenzen etwa eine Meßgenauigkeit von 10% zu erreichen. Einer größeren Genauigkeit ist

Fehler von  $5 \mu\text{sec}$  möglich ist, so muß man eine Fehlerbreite von insgesamt  $10 \mu\text{sec}$  in Betracht ziehen.

Bei der Betrachtung der experimentellen Kurven bleibt unklar, warum eine nennenswerte Anzahl von Neutronen noch zu kurze Lebensdauern besitzen. Der naheliegende Einwand, daß die Zahl der zufälligen Koinzidenzen falsch bestimmt wurde, scheint unwahrscheinlich zu sein. Dagegen kann die Breite der Kurven aus der Streuung der individuellen Lebensdauern der einzelnen Neutronen erklärt werden, wenn angenommen wird, daß die Zahl  $n$  der Stöße mit Protonen bis zum Einfang einer Poisson-Verteilung genügen. Bezeichnet man die Stoßdauer mit  $\tau$  und die mittlere freie Weglänge mit  $\lambda_s$ , so ist die individuelle Lebensdauer  $t$  des einzelnen Neutrons gegeben durch

$$t = n \cdot \tau = n \frac{\lambda_s}{v}.$$

Ordnet man mit Hilfe dieser Beziehung dem Zeitmaßstab  $t$  der Meßkurve einen  $n$ -Maßstab der Stoßzahl zu, so lassen sich die Meßkurven als Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Stoßzahlen ansehen. Entnimmt man dann die wahrscheinlichste Stoßzahl dem Maximum der Kurve, so kann die zugehörige Poisson-Verteilung gezeichnet werden. Es ergeben sich dabei die gestrichelt eingezeichneten Verteilungskurven, deren Breite etwa den experimentellen Kurven entsprechen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Zeit der Abbremsung der schnellen Neutronen auf thermische Energien, etwa  $\frac{1}{40}$  eV, gegenüber der Einfangszeit, d.h. der Zeit der Diffusion der Neutronen in der protonenhaltigen Substanz bis zur Absorption zu vernachlässigen ist. Eine einfache Abschätzung zeigt, daß z.B. ein Neutron zur Abbremsung von 5 MeV auf 1 eV eine Zeit von  $2 \cdot 10^{-13}$  sec braucht. Dabei nimmt man an, daß die Abbremsung der Neutronen durch elastische Stöße mit Protonen erfolgt. Im Bereich zwischen 1 eV und thermischer Energie ( $\frac{1}{40}$  eV) muß man die Bindung innerhalb des Molekülverbandes berücksichtigen. Auch hier kommt man auf Abbremszeiten von  $10^{-13}$  sec. Man sieht, daß bei einer Messung der Einfangszeit die Abbremsdauer der Neutronen zu vernachlässigen ist. Damit entfällt die Notwendigkeit einer Monochromatisierung der primär aus der Quelle kommenden schnellen Neutronen.

## V. Bemerkungen zur Theorie des Neutroneneinfangs durch Protonen

Der Vorgang der Rekombination eines Neutrons mit einem Proton kann nur auf Grund der Existenz der magnetischen Momente der beiden Teilchen verstanden werden. Er stellt den Umkehrprozeß des magnetischen Photoeffekts dar. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit, die als



Umkehrung des elektrischen Photoeffekts aufgefaßt werden könnte, ist viel zu klein als daß sie ins Gewicht fiele. Dafür läßt sich unter Beachtung allgemeiner Gesetze des elektrischen Photoeffekts eine anschauliche Erklärung geben: Beim elektrischen Photoeffekt geht ein gebundener Zustand des Ausgangssystems (hier des Deuterons) in einen Zustand des kontinuierlichen Eigenwertspektrums über, wobei im Falle des Deuterons mit nennenswerter Wahrscheinlichkeit ein kontinuierlicher  $^3P$ -Zustand ( $l=1$ ) in Frage kommt, weil der Ausgangszustand des Deuterons ein  $^3S$ -Zustand ist. Eine Rekombination, die die Umkehrung dieses Prozesses darstellt, müßte also von einem  $^3P$ -Zustand des ankommenden Neutrons ihren Ausgang nehmen, da sonst das zugehörige Matrixelement verschwindet. Das würde aber bedeuten, daß das Teilchen infolge seines großen Drehimpulses zu weit am Kern vorbeifliegen muß also nur in geringe Wechselwirkung mit dem Kern treten kann. Tatsächlich ergibt die Durchführung der Rechnung, daß die so berechneten Rekombinationsquerschnitte gegenüber den beobachteten viel zu klein sind. Es muß also noch einen zweiten Prozeß geben, der eine höhere Rekombinationswahrscheinlichkeit liefert. Es ist neben dem elektrischen Photoeffekt in der Tat noch ein magnetischer Photoeffekt möglich, der seine Existenz der von Null verschiedenen Differenzen der beiden magnetischen Momente von Neutron und Proton verdankt. Dabei stellt die Emission des Neutrons einen Übergang vom  $^3S$ -Zustand (Grundzustand des Deuterons) in den  $^1S$ -Zustand (Kontinuum) dar ( $l=0$ ). Obwohl dieser Photoeffekt im allgemeinen unwahrscheinlicher ist als der elektrische, liefert doch die Umkehrung dieses Effekts wegen der größeren Kernnähe der ankommenden Teilchen einen sehr viel größeren Rekombinationsquerschnitt  $\sigma_e$ , der mit den experimentellen Ergebnissen in guter Übereinstimmung steht. Die Theorie liefert für diesen Wirkungsquerschnitt folgendes Ergebnis [11]:

$$\sigma_e = \pi \frac{e^2}{\hbar c} \left( \frac{\hbar}{Mc} \right)^2 (\mu_P - \mu_N)^2 \frac{E + E'}{Mc^2} \sqrt{\frac{E'}{E}} \frac{\left( r - \frac{1}{a_s} \right)^2}{k^2 + \frac{1}{a_s^2}} \cdot R(E), \quad (4)$$

dabei ist  $\mu_P - \mu_N$  die Differenz zwischen dem magnetischen Moment von Proton und Neutron gemessen in Kern-Magnetonen,  $k = \sqrt{\frac{ME'}{\hbar^2}}$ ,  $E$  die Energie des Neutrons im  $S-S$ -System,  $a_s = (-23,69 \pm 0,06) \cdot 10^{-13} \text{ cm}$  (Streulänge für den virtuellen  $^1S$ -Zustand,  $E'$  = Bindungsenergie des Deuterons,  $r = \sqrt{\frac{ME'}{\hbar^2}}$ , und  $R(E)$  ein Korrekturfaktor für die nicht vernachlässigbare Reichweite der Kernkräfte [10]).

Aus der Formel liest man ab, daß für  $E \rightarrow 0$  der Einfangquerschnitt mit  $1/v$  geht. Für  $E = 0,025 \text{ eV}$  (Lab. S.), d.h. thermische Neutronen

berechnet sich der Einfangquerschnitt zu  $\sigma_e = 0,312 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Mit diesem Wert findet man nach Beziehung (1) für die Einfangzeit von

Wasser:  $t = 218 \mu\text{sec}$

und Paraffin:  $t = 179 \mu\text{sec}$ ,

was mit den experimentell gefundenen Ergebnissen innerhalb der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung steht.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Frankfurt a.M. durchgeführt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Professor Dr. H. DÄNZER für die Anregung der Arbeit sowie seinen ständig fördernden Rat meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Herrn Professor Dr. MATTAUCH (Max-Planck-Institut Mainz) bin ich für die leihweise Überlassung eines Neutronenpräparates zu großem Dank verpflichtet. Die Firma Georg Schütz, Weisskirchen (Taunus) stellte freundlicher Weise das benötigte Paraffin zur Verfügung.

### Literatur

- [1] BAKER and BACHER: Phys. Rev. **59**, 332 (1941). — [2] BOTHE, W.: Z. Physik **100**, 273 (1936). — [3] BRADT u. SCHERRER: Helv. phys. Acta **16**, 251 (1943). — [4] EINFELD, K.: Diplomarbeit, Institut für angew. Physik 1954. — [5] FISCHER and MARSHALL: Rev. Sci. Instrum. **23**, 417 (1952). — [6] FLEISCHMANN: Z. Physik **97**, 242—264 (1935). — [7] KMENT, KUHN: Das GEIGER-MÜLLER-Zählrohr. Leipzig: Akademie Verlag 1953. — [8] MAIER-LEIBNITZ: Z. Physik **101**, 478 (1936). — [9] MANLEY, HAWORTH and LUEBKE: Phys. Rev. **61**, 152 (1941). — [10] SALPETER, E. E.: Phys. Rev. **82**, 60 (1951). — [11] SEGRÈ, E.: Exp. Nucl. Phys. **1**, 516 (1952). — [12] WHITEHOUSE and GRAHAM: Canad. Res. J. A **25**, 261 (1947).
-

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Frankfurt a. M.

## Untersuchungen über die Ausbreitung von Signalen in dispergierenden Medien am akustischen Modell \*

Von

THEO ANKEL

Mit 14 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. Oktober 1955)

Ausgangspunkt der Arbeit ist die Theorie von SOMMERFELD und BRILLOUIN über die Ausbreitung eines Lichtsignals vorgegebener Gestalt durch ein optisch dispergierendes Medium. Die rechnerische Durchführung dieser Theorie wird in ihren Grundzügen diskutiert, und es werden die Ergebnisse dieser Rechnung angegeben, die den Einschwingvorgang des Signals an einer Stelle  $x$  im Medium beschreiben. Da die Theorie der experimentellen Untersuchung nicht zugänglich ist, wird ein akustisches Modellmedium konstruiert — bestehend aus einem langen Rohr, an dem in Abständen klein gegen die Wellenlänge HELMHOLTZ-Resonatoren angebracht sind —, das einen „optischen“ Brechungsindex und damit „optische“ Dispersions-eigenschaften besitzt, mit dem Ziel, die theoretisch bestimmten Ausbreitungsvorgänge experimentell nachzuahmen.

### 1. Einleitung

Bei der Untersuchung über die Ausbreitung von Wellen ist es notwendig, zwischen zwei Geschwindigkeiten zu unterscheiden: der Phasen- und der Gruppengeschwindigkeit. Während die Phasengeschwindigkeit zur Diskussion von Interferenzphänomenen — d.h. der Überlagerung zeitlich unbegrenzter Wellenzüge verschiedener Phasenlage — herangezogen wird, bleibt die Beschreibung der Fortpflanzung von Signalen — d.h. Wellengruppen endlicher Länge — der Gruppengeschwindigkeit vorbehalten, die in der Form

$$U = \frac{d\omega}{dk} = \frac{c}{n + \omega \cdot dn/d\omega} \quad (1)$$

bekannt ist. Dabei bedeuten  $c$  die Lichtgeschwindigkeit (im optischen Fall),  $n$  den Brechungsindex des Mediums, in dem die Ausbreitung erfolgt,  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $k$  die Wellenzahl.

Legt man dem folgenden die Ausbreitung optischer Signale zugrunde, so erfährt die Gültigkeit von Gl. (1) für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Wellengruppen eine Einschränkung ihrer Allgemeinheit; denn für das Gebiet anormaler Dispersion, in dem der Ausdruck  $dn/d\omega$  negative Werte annimmt, ergibt Gl. (1) eine Gruppengeschwindigkeit größer als

\* M. CZERNY und F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.



Gl. (4) stellt ein FOURIER-Integral dar mit einem Pol bei  $\omega = \bar{\omega}$  und vier Verzweigungspunkten, die in der unteren Hälfte der  $\omega$ -Ebene symmetrisch zur imaginären Achse liegen. Zur Lösung des Integrals (4) für Zeiten  $t < x/c$  kann man den Integrationsweg in das Unendliche der positiv imaginären Halbebene ziehen, wobei der Integrand mit  $\exp(-\infty)$  verschwindet. Daraus folgt:

$$f(t, x) = 0 \quad \text{für alle } t < x/c.$$

Physikalisch bedeutet dies, daß das Signal sich immer mit einer Geschwindigkeit kleiner als die Lichtgeschwindigkeit ausbreitet, unabhängig vom Frequenzbereich, also auch im Gebiet anormaler Dispersion. Damit ist die Forderung der Relativitätstheorie erfüllt.

Die Auswertung des Integrals für Zeiten  $t > x/c$  erfolgt nach BRILLOUIN mit Hilfe der Sattelpunktmethode und führt zu folgenden physikalischen Ergebnissen:

Der Kopf des Signals pflanzt sich immer mit Lichtgeschwindigkeit fort. Liegt die Frequenz des Signals  $\bar{\omega}$  unterhalb der Eigenfrequenz der Dispersionselektronen des Mediums, so besteht der Einschwingvorgang des Signals aus „Vorläufern 1. Art“ — einem oszillierenden Verlauf von sehr hoher, mit wachsender Zeit abnehmender Frequenz aber sehr kleiner Amplitude — gefolgt von „Vorläufern 2. Art“ — Schwingungen tiefer, mit wachsender Zeit zunehmender Frequenz —, die allmählich stetig in das wirkliche Signal übergehen.

Bei Signalfrequenzen oberhalb der Eigenfrequenz der Elektronen enthält der Einschwingvorgang nur Vorläufer 1. Art, an die sich das Signal stetig anschließt.

Im Gebiet anormaler Dispersion, d.h. für Signalfrequenzen in der Nähe der Resonanzfrequenz, tritt kein Einschwingvorgang auf. Das Signal, dessen Amplitude auf Grund der starken Dämpfung sehr klein ist (Größenordnung der Vorläuferamplituden), kommt mit Lichtgeschwindigkeit und ist anfangs noch von Vorläufern überlagert.

BRILLOUIN bezeichnet als Ankunft des Signals den Zeitpunkt  $t'$ , an dem das Signal die Hälfte seiner Endamplitude erreicht hat und definiert somit eine „Signalgeschwindigkeit“  $S$  durch den Quotienten aus zurückgelegter Strecke  $x$  und der Zeit  $t'$ :

$$S = \frac{x}{t'}. \quad (5)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß die Laufzeit  $t'$  proportional zur Wegstrecke  $x$  ist, so daß die Signalgeschwindigkeit  $S$  nicht vom Weg abhängt.

Die auf diese Weise definierte Signalgeschwindigkeit bleibt im ganzen Frequenzbereich immer kleiner als die Lichtgeschwindigkeit und stimmt im Gebiet normaler Dispersion mit der Gruppengeschwindigkeit nach Gl. (1) überein.



Zur physikalischen Deutung dieser Ergebnisse bedenkt man, daß vom Standpunkt der Dispersionstheorie aus die dispergierenden Eigenschaften eines Mediums durch das Mitschwingen der schwingungsfähigen Teilchen — Elektronen und Ionen — hervorgerufen werden. Läuft ein optisches Signal durch ein dispergierendes Medium, so findet — wie SOMMERFELD ausführt — die Signalfront die Elektronen zunächst in Ruhe vor; das Medium erscheint dem Kopf des Signals als „optisch leer“. Erst vom Zeitpunkt des Mitschwingens an — wenn die Signalfront die Elektronen bereits passiert hat — können diese auf Grund ihrer Abstrahlung das Signal beeinflussen. Die abgestrahlten elektromagnetischen Wellen eilen dem Kopf des Signals nach, der sich folglich ungestört mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen wird, wobei seine Amplitude allerdings sehr kleine Werte annimmt, da dem Signal auf seinem Weg durch das Medium fortwährend Energie zum Anregen der Elektronen entzogen wird.

Einer anschaulichen Deutung für das Auftreten von Vorläufern 1. und 2. Art liegt die Vorstellung von den erzwungenen Schwingungen der Elektronen zugrunde. Dabei wird angenommen, daß die hohen Frequenzen, die im Spektrum des Signals enthalten sind, für die Schwingungsanregung der Elektronen (entsprechend der Resonanzkurve für erzwungene Schwingungen) ausscheiden und so an der Spitze als Vorläufer 1. Art ankommen. Die tiefen Frequenzen des Signalspektrums müssen dagegen zur Schwingungsanfachung herangezogen werden (entsprechend den kleinen aber endlichen Werten, die die Resonanzkurve bei tiefen Frequenzen annimmt) und können erst mit Verspätung als Vorläufer 2. Art eintreffen.

### **3. Wirkungsweise des Modellmediums und Bestimmung des Brechungsexponenten**

Die Arbeiten von SOMMERFELD und BRILLOUIN sind rein theoretischer Natur und lassen sich experimentell nicht verifizieren. Insbesondere sind die optischen Einschwingvorgänge der kleinen Zeiten wegen meßtechnisch nicht zu erfassen.

Es soll deshalb ein Modellmedium konstruiert werden, das „optische Dispersionseigenschaften“ besitzt und das damit gestattet, die optischen Vorgänge in ein experimentell zugänglicheres Gebiet zu übertragen.

Ein solches Modell läßt sich in vielen Gebieten der Physik angeben, in denen Wellenvorgänge auftreten können. So zeigt es sich z.B. im Falle der elektrischen Wellen, daß eine LECHER-Leitung, bei der zwischen den Drähten in Abständen klein gegen die Wellenlänge Reihenkreise aus Induktivität, Kapazität und OHmschem Widerstand gehängt werden, einen „optischen“ Brechungsindex besitzt. Mechanisch läßt sich ein solches Modell durch eine geeignete Kombination von Pendel und Spiralfedern herstellen.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden am akustischen Modellmedium durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein langes Rohr, an dem in Abständen klein gegen die Wellenlänge untereinander völlig gleiche HELMHOLTZ-Resonatoren aufgesetzt sind. Durch dieses Rohr wird ein Schallimpuls vorgegebener Form geschickt. Die Schallwellen im Rohr regen die einzelnen aufgesetzten Resonatoren zum Mitschwingen an, wie in der Optik die elektromagnetische Lichtwelle die Elektronen in erzwungene Schwingungen versetzt. Die HELMHOLTZ-Resonatoren übernehmen für die Akustik also die Aufgabe der Elektronen in der Optik und verursachen durch ihr Mitschwingen das Dispersionsverhalten des Modellmediums.

Zur Berechnung des Brechungsindex dieses akustischen Modellmediums sollen folgende Vereinfachungen gemacht werden:

Schalldruck und Schallschnelle seien über den ganzen Rohrquerschnitt konstant;

Die Resonatoren seien kontinuierlich längs des ganzen Rohres verteilt. Diese Annahme ist dann gerechtfertigt, wenn der Abstand der Resonatoren klein ist gegenüber allen im Schallimpuls vorkommenden Wellenlängen;

Von Zähligkeitseffekten, Wandreibung und Wärmeleitung soll abgesehen werden.

Ausgangspunkt der Rechnung sind die beiden akustischen Grundgleichungen: die Kraftgleichung (es bedeuten  $p$  den Schalldruck,  $v$  die Schallschnelle und  $\varrho$  die Dichte der Luft)

$$K = - \frac{\partial p}{\partial x} = \varrho \frac{\partial v}{\partial t} \quad (6)$$

und die Gleichung der Massenerhaltung (siehe Fig. 1)

$$\varrho Q \cdot v(x) = \varrho Q v(x + dx) + \varrho q dx \cdot \bar{v} + \frac{\partial}{\partial t} (\varrho Q dx) \quad (7)$$

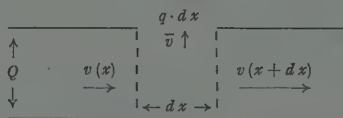


Fig. 1. In der Figur ist  $Q$  der Querschnitt des Rohres,  $q$  die Gesamtfläche aller Resonatoröffnungen pro cm Rohrlänge und  $\bar{v}$  die Schallschnelle in der Eintrittsöffnung der Resonatoren

Zur Bestimmung von  $\bar{v}$  muß auf die Wirkungsweise der HELMHOLTZ-Resonatoren eingegangen werden. Bei einem solchen Resonator schwingt die Luftmenge im Resonatorhals als inkompressible Masse, während der Resonatortopf als Puffervolumen die Rückstellkraft liefert. Die Dämpfung soll proportional der Geschwindigkeit der Luftbewegung angesetzt werden. Steht der Resonator unter dem Einfluß eines äußeren zeitlich

periodischen Schalldruckes, dann ergibt sich für die Geschwindigkeit der Luftmasse im Resonatorhals, die mit der gesuchten Schallschnelle  $\bar{v}$  übereinstimmen muß:

$$\bar{v} = \frac{1}{lQ} \cdot \frac{i\omega p}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\alpha\omega} \quad (8)$$

Dabei bedeuten  $l$  die Länge des Resonatorhalses,  $p$  den äußeren Schalldruck,  $\omega_0$  die ungedämpfte Eigenfrequenz des Resonators,  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $\alpha$  das Dämpfungsdekrement.

Die Gln. (6) und (7) führen bei zeitlich periodischem Verlauf von Schalldruck und Schallschnelle unter Berücksichtigung von (8) auf die Wellengleichung, aus der sich der Brechungsindex entnehmen läßt:

$$n^2 = 1 + N \cdot \frac{V}{Q} \cdot \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\alpha\omega} \quad (9)$$

$N$  bedeutet die Zahl der Resonatoren pro cm Länge,  $V$  das Volumen des einzelnen Resonators und  $Q$  den Querschnitt des Rohres.

Gl. (9) stimmt mit dem in der Optik geläufigen Brechungsindex formal völlig überein. Das akustische Modellmedium besitzt also „optische“ Dispersionseigenschaften und ist geeignet, die Ausbreitung eines optischen Signals akustisch nachzubilden.

#### 4. Experimentelle Anordnung

Der prinzipielle Aufbau der verwandten Meßanordnung ist folgender: Der vom Lautsprecher abgegebene Schallimpuls läuft durch das Modellmedium, wird am Ende der akustischen Leitung von einem Mikrophon aufgenommen und nach entsprechender Verstärkung einem Oszillographen zugeführt.

Das Modellmedium bestand aus einem Rohr von 2,50 m Länge und 5,4 cm Innendurchmesser, an dem in Abständen von 10 cm die zylindrischen HELMHOLTZ-Resonatoren angebracht waren.

Die einzelnen Resonatoren konnten durch Verändern ihres Volumens mit Hilfe des aufgeschraubten Deckels auf gleiche Eigenfrequenz abgestimmt werden. Eigenfrequenz sowie logarithmisches Dämpfungsdekrement der Resonatoren wurden durch Aufnahme von Resonanzkurven bestimmt. Es ergab sich eine Resonanzfrequenz von 390 Hz  $\pm 2\%$  bei einem Dekrement pro sec von  $13,5 \pm 6\%$ .

Das Modellmedium war am Ende mit einem akustischen „Wellensumpf“ abgeschlossen, der die Aufgabe hat, die ankommende Schallenergie zu absorbieren und damit die störende Reflexion der Schallimpulse am Rohrende zu verhindern. Es handelte sich um ein Rohr von 1,50 m Länge, das an die Modelleitung angesetzt und im Innern mit schalldämmendem Material ausgefüllt war. Durch geeignete Verteilung der Schallschluckstoffe im Rohr ließ sich ein Reflexionsfaktor für die

Druckamplitude herstellen, der im Frequenzbereich von 200 bis 800 Hz kleiner als 7% war. Gemessen wurde der Reflexionsfaktor durch Aufnahme von stehenden Wellen im Rohr der Modelleitung.

Um den Vergleich mit der SOMMERFELDSchen Theorie zu ermöglichen, wurde für die Schallsignale dieselbe Impulsform gewählt, wie sie der Rechnung von SOMMERFELD und BRILLOUIN zugrunde liegt. Die Frequenz der Schallimpulse umfaßte den Bereich von 200 bis 700 Hz. Als Schallgeber diente ein Lautsprecher mit nur schwach konischer Membran, der direkt an die Modelleitung angeflanscht war und mit der Bewegung

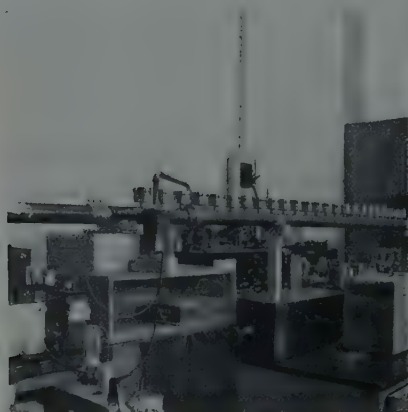


Fig. 2. Gesamtansicht der Modelleitung

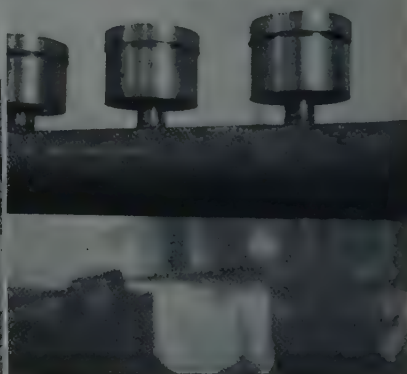


Fig. 3. HELMHOLTZ-Resonator

seiner Membran die Schallschnelle am Eingang des dispersierenden Mediums vorschrieb. Die Abstrahlung von Schallsignalen der gewählten Impulsform in dem oben angegebenen Frequenzbereich stellte an den Frequenzgang des Lautsprechers gewisse Forderungen, die sich durch künstliche Vergrößerung der Lautsprechermembranmasse erreichen ließen. Gleichzeitig verringerte diese Vergrößerung die akustische Rückwirkung des Mediums auf den Lautsprecher. In den Fig. 4 und 5 sind für zwei verschiedene Frequenzen die abgestrahlten Schallimpulse aufgezeichnet.

Der kurze horizontale Kurvenverlauf vor dem Einsetzen der Sinusschwingung in den Fig. 4 und 5 rührt von der Laufzeit des Schallimpulses zum Mikrophon her, das für diese Messung am Eingang des Modellmediums in geringem Abstand von der Schallgebermembran angebracht war.

Als Empfänger wurde ein die Schallschnelle anzeigendes Druckgradientmikrophon — Kondensatormikrophon mit durchbrochener Gegenelektrode — verwandt. Die Mikrophonmembran bestand aus einem Zaponlackhäutchen von ungefähr  $0,5\mu$  Dicke, das durch Auf-

dampfen einer dünnen, halbdurchsichtigen Cadmiumschicht elektrisch leitend gemacht wurde. An Stelle des Aufdampfens genügte es auch, die Lackhäutchen mit einer stark verdünnten Hydrokollaklösung zu bestreichen. Zur Einstellung des Elektrodenabstandes konnte die durchbrochene Gegenelektrode mittels eines Feingewindes an die Membran herangeschoben werden. Die geometrischen Abmessungen der Mikrofonkapsel waren möglichst klein gehalten, einmal bedingt durch die Wirkungsweise eines Druckgradientmikrophones, zum andern, um störende Reflexionen zu vermeiden.

Fig. 4.  $\nu = 350$  HzFig. 5.  $\nu = 640$  Hz

Um eine formgetreue Umwandlung des ankommenden akustischen Signales in einen elektrischen Impuls durch das Mikrophon zu gewährleisten, muß strenge Proportionalität zwischen Schallschnelle und Auslenkung der Mikrophonmembran bestehen. Zur qualitativen Abschätzung dieses Zusammenhanges kann man die Membranbewegung näherungsweise durch die Differentialgleichung des schwingenden Massenpunktes beschreiben. Die erzwingende Kraft ist durch den Druckgradienten gegeben:

$$\text{grad } p = -i \omega \rho v.$$

Für die Auslenkung der Membran  $x_m$  erhält man

$$x_m = \frac{-i \omega \cdot \rho \cdot v / m}{k/m - \omega^2 + i \cdot r/m \cdot \omega}, \quad (10)$$

wenn  $m$  die Membranmasse,  $r$  die Reibungskonstante und  $k$  die elastische Konstante bedeuten.

Da die als Membranen benutzten Lackhäutchen große Zähigkeit besitzen, überwiegt im Nenner von Gl. (10) bei nicht allzu hohen Frequenzen das Dämpfungsglied und es ergibt sich für den Zusammenhang von Schallschnelle und Membranauslenkung

$$x_m = \frac{-i \omega \cdot \rho \cdot v}{i \omega \cdot r} = \text{const } v.$$



Experimentell wurde dieser Zusammenhang durch Vergleich mit einem geeichten Mikrophon bis zu Frequenzen über 1500 Hz sichergestellt.

Der vom Empfänger abgegebene Spannungsimpuls gelangte über entsprechende Verstärker auf einen Oszillographen, dessen Zeitablenkung synchron mit dem Auslösen des Schallimpulses auf der Geberseite eingeschaltet wurde und damit gestattete, den auf dem Schirm aufgezeichneten Impulsverlauf zu Laufzeitmessungen heranzuziehen.

## 5. Meßergebnisse

Im folgenden sind die Einschwingvorgänge für verschiedene Signalfrequenzen dargestellt. Dabei handelt es sich um Aufnahmen von Oszillographenbildern, die durch einen einmaligen Ablenkvorgang aufgezeichnet wurden. Die Wahl der Signalfrequenzen ist so getroffen, daß sich mit wachsender Frequenz eine stetige Änderung bei den charakteristischen Merkmalen der Einschwingvorgänge erkennen läßt.

Fig. 6: Die Vorläufer 1. Art sind deutlich zu erkennen, während die Vorläufer 2. Art noch nicht richtig ausgeprägt sind. Das Signal selbst ist schnell eingeschwungen.

Fig. 7: Die Vorläufer 2. Art treten deutlicher in Erscheinung; das Signal schwingt langsamer ein.

Fig. 8: Die Zeitablenkung des Oszillographen ist langsamer eingestellt, um einen möglichst großen Teil des Einschwingvorganges auf den Schirm zu drängen. Die Einschwingdauer hat erheblich zugenommen.

Fig. 9: Vom gesamten Einschwingvorgang ist nur der erste Teil, der die Vorläufer noch ausgeprägt enthält, herausgegriffen. Die Amplitude des Signales wird allmählich kleiner, da man sich dem Gebiet anormaler Dispersion nähert, in dem die Absorption starke Werte annimmt.

Fig. 10: Die Signalfrequenz liegt im Absorptionsgebiet. Die Amplitude des Signals wird durch die Absorption auf die Größenordnung der Vorläuferamplituden herabgedrückt; deshalb kann zwischen Vorläufern und Signal nicht mehr unterschieden werden. Ein Einschwingvorgang ist nicht zu erkennen; das Signal kommt mit annähernd Lichtgeschwindigkeit an und wird zu Anfang von den Vorläufern etwas moduliert.

Fig. 11: Man befindet sich oberhalb des Gebietes anormaler Dispersion. Die Vorläufer 1. Art sind zu erkennen, während sich die Vorläufer 2. Art nur in der Modulation des Einschwingvorganges bemerkbar machen. Die Einschwingdauer ist sehr lang.

Fig. 12: Das Signal schwingt allmählich wieder schneller ein; Vorläufer 2. Art sind nicht mehr zu erkennen, Vorläufer 1. Art nur noch schwach vertreten.

Fig. 13: Das Signal ist schnell eingeschwungen; Vorläufer treten praktisch nicht mehr auf.



Fig. 6.  $\nu = 220$  Hz

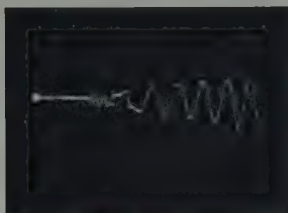


Fig. 7.  $\nu = 280$  Hz



Fig. 8.  $\nu = 325$  Hz



Fig. 9.  $\nu = 350$  Hz



Fig. 10.  $\nu = 420$  Hz

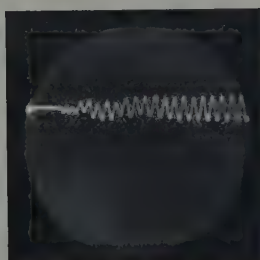


Fig. 11.  $\nu = 510$  Hz



Fig. 12.  $\nu = 540$  Hz



Fig. 13.  $\nu = 700$  Hz

### Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse beschreiben:

Wächst die Signalfrequenz von Werten unterhalb des Gebietes der anormalen Dispersion langsam an, so nimmt die Einschwingdauer des Signals allmählich zu, d.h. die Ankunft des Signals verzögert sich. Gleichzeitig treten die Vorläufer ausgeprägter in Erscheinung. Erreicht die Signalfrequenz das Absorptionsgebiet, so schrumpft der Einschwingvorgang zusammen; das Signal kommt praktisch mit Lichtgeschwindigkeit an. Allerdings wird die Signalamplitude durch Absorption so

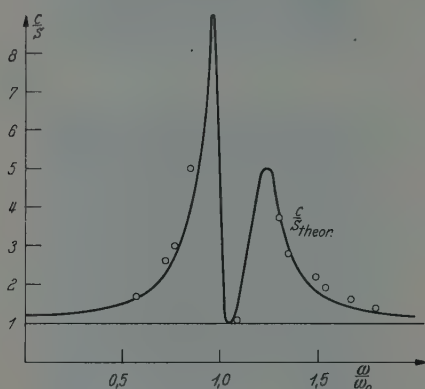


Fig. 14. Verlauf der Kurve  $c/S$  (theoretisch und experimentell)

geschwächt, daß keine Messungen möglich sind. Erhöht man die Signalfrequenz über den Frequenzbereich des Absorptionsgebietes hinaus, so tritt wieder ein zeitlich ausgedehnter Einschwingvorgang in Erscheinung, der mit wachsender Frequenz mehr und mehr abnimmt. Vorläufer 2. Art lassen sich in diesem Frequenzbereich nicht erkennen, während Vorläufer 1. Art noch schwach ausgeprägt sind und mit zunehmender Frequenz verschwinden.

Die experimentelle Bestimmung der Signalgeschwindigkeit erfolgt gemäß der eingangs erwähnten mathematischen Definition [Gl. (5)]:

$$S = \frac{x}{t'}.$$

Die Zeit  $t'$  wurde den Oszillographenaufnahmen der Einschwingvorgänge entnommen durch Messung der Laufzeit des Elektronenstrahles vom Ausgangspunkt bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Amplitude des Signals die Hälfte der Endamplitude erreicht hat.

In Fig. 14 sind neben der theoretischen Kurve für  $c/S$ , die durch genäherte Auswertung der Theorie von BRILLOUIN gewonnen wurde, die experimentellen Meßpunkte eingetragen. Die Auswertung der Einschwingvorgänge lieferte für das Gebiet der anormalen Dispersion und seine Umgebung auf Grund der starken Absorption keine quantitativen Ergebnisse. Insbesondere waren die beiden Maxima, die sich links und rechts an das anormale Dispersionsgebiet anschließen, einer Messung nicht zugänglich. Die Oszillographenaufnahmen gestatteten lediglich einen qualitativen Überblick über den weiteren Verlauf der Kurve  $c/S$  und zeigten, daß im Absorptionsgebiet die Signalgeschwindigkeit annähernd den Wert der Lichtgeschwindigkeit annimmt. Dieses Ver-

halten ist durch Einzeichnen eines einzigen Meßpunktes im Gebiet der anormalen Dispersion (bei 420 Hz) gekennzeichnet. Die Meßgenauigkeit ist für die einzelnen Meßpunkte verschieden; sie liegt im Bereich von 10 bis 15 %.

Die Meßergebnisse der vorliegenden Arbeit weisen qualitative Übereinstimmung mit den Rechnungen von SOMMERFELD und BRILLOUIN auf. Eine quantitative Bestätigung der Theorie — insbesondere bezüglich der Signalgeschwindigkeit — ist nicht zu erwarten, da die vereinfachenden Bedingungen der Rechnung bei der benutzten Meßanordnung nur zum Teil zu erfüllen sind. So entspricht der Abstand der Resonatoren des Modellmediums nicht ganz der Forderung, klein gegenüber allen auftretenden Wellenlängen zu sein. Die Behandlung für diskontinuierliche Verteilung der Resonatoren längs der Leitung wird aber keine neuen wesentlichen Gesichtspunkte liefern und soll hier nicht weiter erörtert werden. Auch die Bedingung der Konstanz von Schalldruck und Schallschnelle über den gesamten Rohrquerschnitt läßt sich, zumindest in der Nähe der aufgesetzten Resonatoren, nicht erfüllen.

Herrn Professor Dr. H. DÄNZER möchte ich für die Anregung der Arbeit, sowie sein reges, förderndes Interesse und wertvolle Ratschläge meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Frankfurt a.M.

## Über die Anwendung der Wechsellichtmethode in der Kernphysik\*

Von

ROLF DUHME

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. Oktober 1955)

Es wird eine Apparatur zur Messung der Intensität korpuskularer Strahlung beschrieben, bei der — in Analogie zur Wechsellichtmethode der Optik — die ankommende Intensität durch rotierende Blenden moduliert wird. Die Brauchbarkeit der Anordnung wird durch Messungen an einem Neutronengenerator sichergestellt.

In der Optik hat sich bei zahlreichen Problemen die Wechsellichtmethode ausgezeichnet bewährt. Die Vorteile dieser Methode bestehen darin, daß einmal durch die Modulation der zu messenden Strahlung diese aus einem allgemeinen Störstrahlungspegel herausgehoben wird und daß zum andern zur elektronischen Verstärkung die einfachen Wechselstromschaltungen mit ihren bekannten Methoden zur Herabsetzung des elektrischen Störpegels herangezogen werden können. Neben der Einfachheit des elektrischen Teils der Meßanordnung verspricht die Anwendung der Wechsellichtmethode auch eine erhöhte Nachweisempfindlichkeit für die zu messende Strahlung. In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit einer nutzbringenden Übertragbarkeit dieser Methode in die Kernphysik untersucht. Bei der Anwendung wird man zweckmäßigerweise unterscheiden, ob es sich um den Nachweis von Strahlung künstlichen oder natürlichen Ursprungs handelt. Bei künstlicher Strahlung, z. B. bei dem wichtigen Problembereich der Massenspektrometrie kann man versuchen, die Intensität der Ionenquelle zu modulieren, so daß die Verstärkung des auf den Auffänger auftreffenden Ionenstrahles sich mit einfachen Wechselstrommethoden durchführen läßt. Es ist zu erwarten — die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit scheinen dies auch zu bestätigen —, daß sich auf diese Weise eine sehr empfindliche Meßanordnung ergeben wird. Will man Strahlen natürlichen Ursprungs messen, so kann die Intensität der Strahlung durch Einführen von rotierenden Blenden in den Strahlengang moduliert werden. Im Falle von  $\gamma$ - oder Röntgenstrahlen können rotierende Bleisegmente Verwendung finden; sollen schnelle Neutronen

---

\* M. CZERNY und F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.



erfaßt werden, so kann die Modulation durch bewegte Paraffinsegmente erreicht werden. Bei dieser Art von spezifischer Modulation erhält man zusätzlich noch eine Trennung verschiedener Strahlung, z.B. von  $\gamma$ -Strahlen und schnellen Neutronen. Es ist so möglich, schwache Intensitäten einer bestimmten Strahlung bei gleichzeitiger Existenz von starken Störstrahlen zu untersuchen.

Die Brauchbarkeit der Methode wurde durch Messungen an einem Neutronengenerator erprobt. Die Neutronenstrahlung wurde dabei durch einen Paraffinmodulator moduliert und mit einer Ionisationskammer nachgewiesen. Die abgegebene Wechselspannung gelangte über einen Selektivverstärker spezieller Bauart auf das Anzeigeinstrument.

Das Prinzipschaltbild für den apparativen Aufbau ist in Fig. 1 zu sehen. Der zu verstärkende modulierte Ionenstrom tritt in einen Sperr-

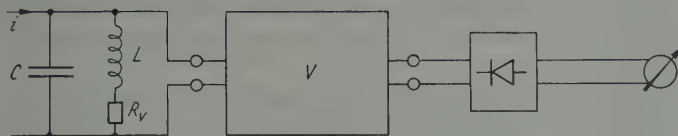


Fig. 1. Prinzipschaltbild des Verstärkers

kreis ein, dessen Resonanzwiderstand  $L/CR_v$  die Rolle des Gitterableitwiderstandes der Eingangsrohre des Verstärkers spielt\*. Das Signal wird in einem Verstärker verstärkt, gleichgerichtet und einem Gleichstrominstrument zugeführt.

Die angegebene Schaltung hat gegenüber der üblichen Verwendung eines OHMSchen Eingangswiderstandes an Stelle des hier benutzten Schwingkreises den Vorteil, daß das Gitter der Eingangsrohre durch den relativ geringen Gleichstromwiderstand der Induktivität  $L$  praktisch geerdet ist. Als Eingangsrohre kann statt einer störanfälligen Elektrometerröhre eine gitterstromarme Pentode Verwendung finden. Besonders bewährt hat sich bei den Untersuchungen die Telefonenröhre EF804 S. Die Pentode verstärkt die an den Klemmen des Schwingkreises auftretende Wechselspannung und führt sie dem Gitter der als Kathodenverstärker geschalteten Endstufe zu.

Bei den weiter unten beschriebenen Messungen wurde aus experimentellen Gründen eine Modulationsfrequenz von 75 Hz benutzt.

Der Parallelschwingkreis im Eingang des Verstärkers bestand aus einer Induktivität  $L$  von etwa 3220 Hy und einer Kapazität  $C$  von 1400 pF. Die hohe Induktivität wurde durch eine Drossel mit einem Eisenkern aus Mu-Metall mit einer Anfangspermeabilität von  $\mu = 28000$  erreicht. Die experimentelle Bestimmung des Gleichstrom- bzw. des Verlustwiderstandes ergab einen Wert von 1,6 bzw. 22,2 k $\Omega$ . Durch

\* Nach einer Anregung von H. DÄNZER.

vorgesehene Verbesserung des technischen Aufbaues der Spule kann der Verlustwiderstand erheblich gesenkt werden. Der Resonanzwiderstand berechnet sich aus diesen Werten zu  $L/C R_v = 1 \cdot 10^8 \Omega$ . Er kann durch entsprechende Verbesserung des Spulenaufbaues auf  $10^9 \Omega$  erhöht werden. Zur Erhöhung des Eingangswiderstandes kommt auch eine entdämpfende Rückkopplungsschaltung in Frage, die sich jedoch als nicht genügend stabil erwiesen hat.

Anfänglich vorhandene Netzinduktionsstörspannungen wurden durch eine fünffache Mu-Metallabschirmung des Resonanzkreises beseitigt. Die Eingangsröhre wurde zur Unterdrückung des Gitterstromes mit 65 V Anodenspannung, mit 60 V Schirmgitterspannung und mit  $-1,8$  V Steuergitterspannung betrieben. Der Gitterstrom war bei diesen Betriebsdaten kleiner als  $2 \cdot 10^{-11}$  Amp.

Es gelang, den Verstärker so wenig störanfällig aufzubauen, daß die Energieversorgung für alle Röhren über ein stabilisiertes Netzteil erfolgen konnte.

Ein Wechselstromsignal der Resonanzfrequenz von  $5 \cdot 10^{-14}$  Amp ließ sich noch aus dem Eigenrausch erkennen. Diese Stromstärke wurde als experimentelle Nachweismempfindlichkeit der vorliegenden Anordnung bezeichnet. Dieser Wechselstrom entspricht bei einem Resonanzwiderstand von  $1 \cdot 10^8 \Omega$  einer Wechselspannung von  $5 \cdot 10^{-6}$  V. Die noch zu registrierende Wechselstromleistung beträgt demnach  $2,5 \cdot 10^{-19}$  W.

Zu einer theoretischen Abschätzung der Nachweismempfindlichkeit machen wir zunächst die Annahme, daß der Wechselstrom als Minimalstrom noch nachgewiesen werden kann, der am Gitter der ersten Röhre die gleiche Wechselspannung erzeugt, wie sie von den statistischen Störeffekten hervorgerufen wird. Von diesen Störspannungen kann der SCHROT- und der FUNKEL-Effekt des Anodenstromes der Eingangsröhre gegenüber dem SCHROT-Effekt des Gitterstromes und dem JOHNSON-Effekt vernachlässigt werden. Als Maß für die Störeffekte gibt man die Wurzel aus dem mittleren Schwankungsquadrat der statistischen Störspannungen  $\sqrt{\Delta U_g^2}$  an, die als Folge von Gitterstrom-SCHROT-Effekt und JOHNSON-Effekt am Gitter der Eingangsröhre auftreten. Da sich beide Effekte unabhängig voneinander überlagern, erhält man:

$$\sqrt{\Delta U_g^2} = \sqrt{\frac{e I_g}{2C} \cdot \frac{L}{C R_v} + \frac{k T}{C}} \quad (1)$$

wobei  $e$  die Elementarladung,  $I_g$  den Gitterstrom,  $k$  die BOLTZMANN-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur bedeuten. Für den noch nachweisbaren Mindestwechselstrom  $i_{\min}$  ergibt sich damit:

$$i_{\min} = \sqrt{\frac{R_v}{L} \left\{ \frac{e I_g}{2} + \frac{k T}{L} C R_v \right\}} \quad (2)$$

Die numerische Auswertung zeigt, daß der SCHROT-Effekt des Gitterstromes gegenüber dem JOHNSON-Effekt hier zu vernachlässigen ist. Man erhält so für die untere Nachweisgrenze einen Wechselstrom von

$$i_{\min} = 2 \cdot 10^{-14} \text{ Amp.}$$

Eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit läßt sich durch Einschalten weiterer selektiver Verstärker- oder Anzeigeanordnungen erreichen. Das ist aber nur dann sinnvoll, wenn deren Frequenzbreite kleiner als 0,1 Hz ist, da der Schwingkreis bereits auf diese Bandbreite gebracht werden kann. Eine zweite Möglichkeit zur Erniedrigung der unteren Meßgrenze für den nachzuweisenden Signalstrom ergäbe sich bei Verwendung einer phasenrichtigen Gleichrichtung an Stelle der hier benutzten quadratischen Gleichrichtung. An Hand einer Überlegung von W. WINTERMEYER<sup>1</sup> kann untersucht werden, ob diese Methode weitere Vorteile bringt. Wir denken uns in dem Verlustwiderstand des Schwingkreises eine EMK  $E$  der Frequenz  $\omega_0$  wirksam, die an den Klemmen des Kondensators — also am Gitter der Eingangs- röhre — die Spannung  $E/R_v \omega_0 C$  liefert. Die Theorie ergibt für eine minimale noch nachzuweisende Meßspannung  $E_{\min}$  bei phasenrichtiger Gleichrichtung unter der Voraussetzung, daß die Verstärkeranordnung eine kleinere Frequenzbreite  $\Delta\omega$  als das Anzeigeelement bzw. der Tiefpaß hinter dem phasenrichtigen Gleichrichter besitzt, für den Fall des JOHNSON-Effektes:

$$E_{\min} \approx \sqrt{\frac{\Delta\omega}{\pi}} \cdot \sqrt{2 k T R_v}. \quad (3)$$

Die Frequenzbreite des Schwingkreises beträgt hier

$$\Delta\omega \approx \pi \frac{R_v}{2L}.$$

Damit ergibt sich für den kleinsten noch nachweisbaren Strom

$$i_{\min} \approx \frac{R_v C}{L} \sqrt{\frac{k T}{C}}. \quad (4)$$

Gl. (4) stimmt mit dem den JOHNSON-Effekt betreffenden Teil der Beziehung Gl. (2) überein. Die phasenrichtige Gleichrichtung liefert keine Verbesserung gegenüber der Anordnung mit quadratischer Gleichrichtung nach Fig. 1.

Nach <sup>1</sup> läßt sich die Nachweisempfindlichkeit nur durch Einschalten eines Tiefpasses mit kleinerer Bandbreite als die des Verstärkers verbessern. Rein theoretisch gesehen könnte man sogar durch immer weiteres Verkleinern der Bandbreite des Tiefpasses die untere Meßgrenze beliebig herabsetzen. Praktisch läßt sich dies aber nicht durchführen, da auf diese

<sup>1</sup> WINTERMEYER, W., u. TH. ANKEL: Erscheint demnächst in Ann. Phys.

Weise die Meßdauer — die Einstellzeit des Anzeigeinstrumentes — beliebig wachsen würde. Eine prinzipielle untere Meßgrenze ist aber, wie diese Überlegungen zeigen, durch die Rauscheffekte nicht gegeben; sie wird erst dann erreicht, wenn die statistische Natur des zu messenden Wechselstromes selbst in Erscheinung tritt.

### Neutronenintensitätsmessungen als ein Beispiel für eine Anwendung der Wechsellichtmethode

Im folgenden werden Experimente beschrieben, durch die der praktische Einsatz der Wechsellichtmethode in der Kernphysik demonstriert werden soll. Dabei hat der Strahlenmodulator die Aufgabe, nur die Intensität der Neutronen zu modulieren, dagegen die Intensität von eventuell vorhandener  $\gamma$ -Strahlung höchstensfalls konstant zu schwächen.

Der Modulator bestand aus einem rotierenden Zylinder, in dem sich drei Paraffin- und drei Luftsegmente befanden. Auf ein Paraffinsegment folgte jeweils ein Luftsegment. Der Rotor des Modulators wurde parallel zur Achse durchstrahlt (s. Fig. 2).

Das Paraffin in den Absorptionssegmenten wurde im Verhältnis 3:1 mit Borsäureglykolester vermischt, damit die auf thermische Geschwindigkeit abgeregten Neutronen vor ihrer Rekombination mit Protonen durch die Boratome abgefangen werden, um so eine unerwünschte Rekombinationsstrahlung nahezu zu verhindern.

Die 14 cm starke Paraffinmischung schwächt jedoch auch die teilweise gleichzeitig vorhandenen primären  $\gamma$ -Strahlen der Quelle, so daß bei starker  $\gamma$ -Intensität beide Strahlungen moduliert würden. Man erreicht durch zusätzliche Bleischichten in den Luftsegmenten, daß die  $\gamma$ -Modulation vernachlässigt werden kann. Oberhalb des Rotors war ein Rahmen angebracht, in dem zur zusätzlichen Absorption der Primärstrahlen Blei- oder Paraffinplatten eingelegt werden konnten. Da Schwankungen in der Drehzahl des Modulators eine Variation der Modulationsfrequenz hervorrufen und damit wegen der scharfen Selektivität des Verstärkers Intensitätsschwankungen der Strahlung vortäuschen, wurde ein Synchronmotor zum Antrieb benutzt. Die Tourenzahl des Motors betrug 1500 U/min. Bei drei Paraffinsegmenten ergab dies eine Modulationsfrequenz von 75 Hz.

Als Nachweisgerät wurde der Einfachheit halber eine Ionisationskammer ohne Gasverstärkung benutzt, deren Ionisationsstrom proportional der in die Kammer eintretenden Teilchenzahl ist. Die Trägheit der die Strahlung registrierenden Nachweisgeräte, die beim Aufbau der Wechsellichtmethode eine wesentliche Rolle spielt, wurde hier verursacht durch die Sammelzeit der Ionen in der Kammer, die in der

Größenordnung von  $10^{-3}$  sec liegt; also im Hinblick auf die verwendete Betriebsfrequenz von 75 Hz die Messung nicht wesentlich störte.

Dank der Freundlichkeit von Herrn Professor JENSEN konnten die Messungen der Neutronenintensität mit Hilfe der Wechsellichtmethode

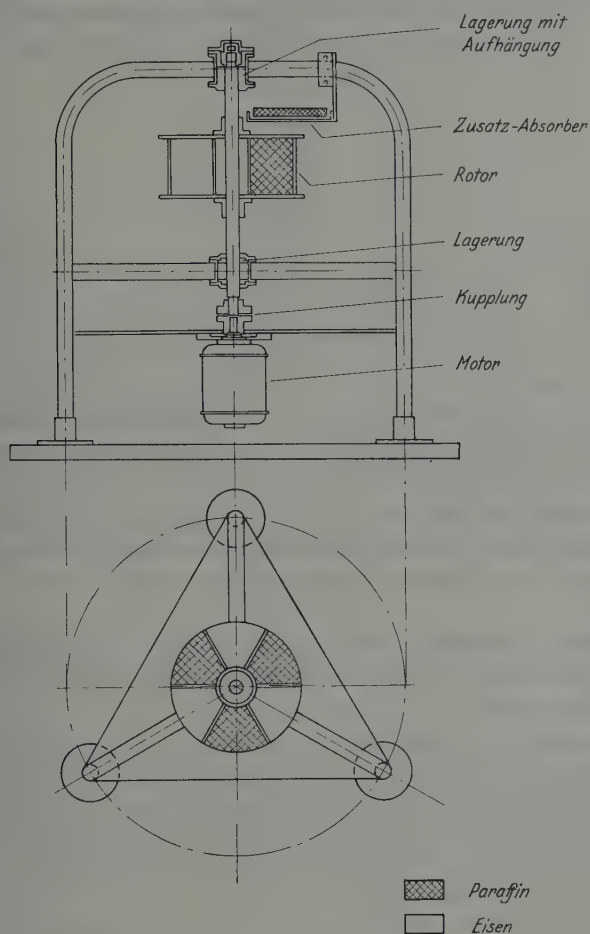


Fig. 2. Neutronenmodulator

an der Hochspannungsanlage des Max-Planck-Institutes für Chemie in Mainz durchgeführt werden. Die Strahlung der Neutronenquelle durchsetzte zuerst die nur zeitweilig vorhandenen auswechselbaren Zusatzschichten aus Paraffin bzw. Blei unterhalb der Quelle, trat dann in den Rotor ein und rief nach Modulation in der darunter befindlichen Ionisationskammer den Wechselstrom hervor. In den Versuchen wurde einwandfrei nachgewiesen, daß die Neutronenstrahlung durch den Modulator



tatsächlich moduliert wird. Die Neutronenintensität wurde sowohl in Abhängigkeit von dem Deuteronen-Ionenstrom mit der Beschleunigungsspannung als Parameter (Fig. 3), als auch in Abhängigkeit von der Deuteronenenergie bei fester Ionenstromstärke (Fig. 4) gemessen. Beide Ergebnisse stimmen mit den in der Literatur bekannten Ausbeutekurven

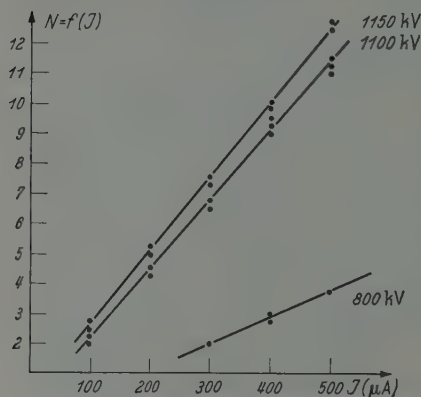


Fig. 3. Neutronenintensität in Abhängigkeit vom Deuteronenstrom

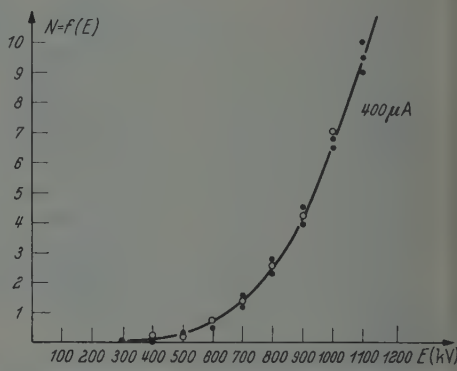


Fig. 4. Neutronenintensität in Abhängigkeit von der Deuteronenenergie

für den Beschuß von Beryllium mit Deuteronen überein. In einem abschließenden Versuch wurde gemessen, daß 5 cm vorgeschaltetes Paraffin die Intensität der schnellen Neutronen der Mainzer Quelle um 42% schwächte.

Mit diesen Versuchen wurde gezeigt, daß mit dem beschriebenen Neutronenmodulator die Intensität schneller Neutronen reproduzierbar gemessen werden kann.

Die Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Professor Dr. H. DÄNZER für die Anregung der Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Herrn Professor Dr. JENSEN vom M. P. I. in Mainz danke ich für die Möglichkeit, die Messungen an der dortigen Hochspannungsanlage durchführen zu können.

Aus dem Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft AG, Frankfurt a. M.

## Über einige elektrische Eigenschaften von Titanitrid und Titancarbid <sup>\*, \*\*</sup>

Von

A. MÜNSTER und K. SAGEL

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 28. Oktober 1955)

Die Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bei hohen und tiefen Temperaturen, der Hallspannung und der Suszeptibilität zeigt, daß die nach dem VAN ARKEL-Verfahren aus der Dampfphase hergestellten TiN- und TiC-Verbindungen sich bei Abscheidung auf metallischem Material oder auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  typisch metallisch verhalten. Scheidet man die Verbindungen dagegen auf kieselensäurehaltigem Trägermaterial ab, so ist der Temperaturkoeffizient des Widerstandes in einem gewissen Temperaturbereich stets negativ. Bis herab zu  $1,6^\circ \text{K}$  ist keine Supraleitung mehr nachzuweisen. Die metallischen Verbindungen und das halbleitende TiN besitzen einen schwachen Paramagnetismus, während das halbleitende TiC diamagnetisch ist. Die Möglichkeit, daß der Einbau von Sauerstoffatomen für den Halbleitereffekt verantwortlich zu machen ist, wird aus verschiedenen Gründen ausgeschlossen.

### Einleitung

Es ist bekannt, daß die sog. Hartstoffe, d.h. die Boride, Karbide und Nitride der Metalle der 4. bis 6. Gruppe des periodischen Systems, im allgemeinen ein metallisches Verhalten zeigen. So haben diese Verbindungen einen metallischen Glanz, und ihre thermischen und elektrischen Leitfähigkeiten liegen in der gleichen Größenordnung wie die der reinen Metalle. Die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes sind im allgemeinen positiv und die aus den Wärmeleitfähigkeiten und den elektrischen Leitfähigkeiten sich ergebenden LORENZ-zahlen liegen bei allen Verbindungen größenordnungsmäßig bei den Werten der Metalle. Tabelle 1 zeigt als Beispiel eine Zusammenstellung der in dieser Hinsicht charakteristischen Größen für die Diboride, Karbide und Nitride der Metalle der 4. und 5. Gruppe. Wie man sieht, liegen die spezifischen Widerstände dieser Verbindungen zwischen 10 und  $200 \mu\Omega \text{cm}$ ; sie haben Temperaturkoeffizienten in der gleichen Größenordnung wie die reinen Metalle. Nach den Untersuchungen von

\* Herrn Prof. Dr. M. CZERNY zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Vorläufige Mitteilung Nature, Lond. **174**, 1154 (1954). Auszugsweise vorgetragen auf der Physikertagung 1955 in Wiesbaden.

Tabelle 1. Die elektrischen Eigenschaften

	Spezifischer Widerstand $10^3 \cdot \rho$ [ $\Omega$ cm]			Temperaturkoeffizient $\alpha \cdot 10^4$		
	$B_2$	C	N	$B_2$	C	N
Ti1-10	15,2	160—250	13—28	+150	+23—44	+27—48
Zr <sup>2,3,6,7,4</sup>	9,2	63—75	13—160	+190	+30	+3—100
Hf <sup>3,4,12,2</sup>	10	109				
V <sup>2,3,5,6</sup>	16	156	86—200	+170	+5	+15
Nb <sup>3,5,6,11,12,14</sup>	32—65,5	74—150	200	+120	+1,6	+6
Ta <sup>2,3,12,13,15</sup>	68—86,5	30—170	135	+88		

KLEMM und SCHÜTH<sup>7</sup> besitzen die Karbide und Nitride dieser Verbindungen einen nahezu temperaturunabhängigen Paramagnetismus, ein Befund, der nach der PAULischen Theorie des Magnetismus eines entarteten Elektronengases<sup>16</sup> ebenfalls ein Kriterium für den metallischen Charakter der Verbindungen ist. Das gleiche gilt für die bei einigen Hartstoffen beobachtete Supraleitung.

Zusammenfassend folgt daraus, daß die genannten Verbindungen sich nach allen bisherigen Messungen rein metallisch verhalten. Es muß aber bemerkt werden, daß die Untersuchungen häufig an unreinen bzw. schlecht definierten Verbindungen durchgeführt wurden, und daß demzufolge einmal die in der Tabelle 1 angegebenen Zahlenwerte sehr stark streuen und zum anderen man in der Literatur auch Angaben finden kann, die nicht in dieses Schema passen. So beobachtete z.B. MOERS<sup>2</sup>, daß Titankarbid unterhalb 20° C einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes hat, obwohl dies, wie wir noch sehen werden, bei reinem TiC sicherlich nicht der Fall ist. Ebenso konnten in einer neueren Arbeit von HARDY und HULM<sup>6</sup> an reineren Stoffen die früher gefundenen Sprungtemperaturen bei einigen Verbindungen (in der Tabelle 1 durch Klammern gekennzeichnet) nicht bestätigt werden.

<sup>1</sup> CLAUSING, P.: Z. anorg. Chem. **208**, 401 (1932).

<sup>2</sup> MOERS, K.: Z. anorg. Chem. **198**, 262 (1931).

<sup>3</sup> FRIEDRICH, E., u. L. LITTI: Z. anorg. Chem. **143**, 293 (1925).

<sup>4</sup> MEISSNER, W., H. FRANZ u. H. WESTERHOFF: Z. Physik **75**, 521 (1932).

<sup>5</sup> MEISSNER, W., u. H. FRANZ: Z. Physik **65**, 30 (1930).

<sup>6</sup> HARDY, G. F., u. J. K. HULM: Phys. Rev. **93**, 1004 (1954).

<sup>7</sup> KLEMM, W., u. W. SCHÜTH: Z. anorg. Chem. **201**, 24 (1931).

<sup>8</sup> VASILOS, T., u. W. D. KINGERY: J. Amer. Cer. Soc. **9**, 401 (1954).

<sup>9</sup> BRIDGMAN, P. W.: Proc. Amer. Acad. **66**, 255 (1932).

<sup>10</sup> MÜNSTER, A., K. SAGEL u. G. SCHLAMP: Nature, Lond. **174**, 1154 (1954).

<sup>11</sup> ASCHERMAN, G., E. FRIEDRICH, E. JUSTI u. J. KRAMER: Phys. Z. **42**, 349 (1941).

<sup>12</sup> HORN, F. H., u. W. T. ZIEGLER: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2762 (1947).

<sup>13</sup> BECKER, K., u. H. EWERT: Z. techn. Phys. **11**, 148 (1930).

<sup>14</sup> MOERS, K.: Z. anorg. Chem. **198**, 243 (1931).

<sup>15</sup> GLASER, F. W.: J. of Metals **4**, 391 (1952).

<sup>16</sup> PAULI, W.: Z. Physik **41**, 81 (1927).

einiger Boride, Nitride und Carbide

LORENZ-Zahl · 10 <sup>8</sup> [cal sec <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup> Ω]			Suszeptibilität χ Mol · 10 <sup>6</sup>			Sprungtemperatur [° K]		
B <sub>2</sub>	C	N	B <sub>2</sub>	C	N	B <sub>2</sub>	C	N
0,31	3	0,8		+ 17	+ 37	< 1,26	(1,15)	(1,34); 5,6
0,18	1,25	0,2—0,3		+ 10	+ 50	(2,8—3,2)	2—4	8,9—(9,45)
						< 1,26	< 1,23	
							< 1,20	(1,3)—8,2
0,87	0,84—1,6					(6—8,25)	6—(10)	14—(30)
0,87	0,54—3			70		< 1,30	(7,6—9,5)	< 1,8

Den in dieser Tabelle enthaltenen Zahlenwerten ist deshalb teilweise mehr eine qualitative als eine quantitative Bedeutung zuzuschreiben. Wir haben daher an reinen, stöchiometrischen Titanitrid- und Titancarbidverbindungen die bisherigen Messungen teilweise wiederholt und einige zusätzliche Untersuchungen ausgeführt. Dabei sind wir auf völlig neuartige Effekte gestoßen, die im folgenden beschrieben werden.

I. Herstellung der Proben

Die verwendeten Proben wurden nach dem VAN ARKEL-Verfahren<sup>17</sup> hergestellt. Hierbei wird über einen auf Reaktionstemperatur befindlichen Träger ein mit TiCl<sub>4</sub>-Dämpfen beladener H<sub>2</sub>-Strom geleitet, dem zur Bildung von TiN Stickstoff, zur Bildung von TiC ein Kohlenwasserstoff beigemischt wird. Sämtliche Gase wurden sorgfältig von Sauerstoffspuren gereinigt und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

Für die drahtförmigen Proben diente als Trägermaterial eine 0,08 mm starke W-Seele von 100 bis 300 mm Länge, die in einem Kolben aus Duranglas zwischen zwei Elektroden gespannt wurde. Die Heizung erfolgte durch direkten Stromdurchgang. Für ein dichtes und gleichmäßiges Aufwachsen erwies sich in diesem Falle eine Fadentemperatur von etwa 1300° C als besonders günstig. Bei höheren Temperaturen trat häufig unregelmäßiges Kristallwachstum auf. Vor Beginn des eigentlichen Aufwachsvorganges wurden die Drähte in der gleichen Vorrichtung mit H<sub>2</sub> blankreduziert und erst anschließend ein Teil der Trägergase durch eine auf Zimmertemperatur befindliche Waschflasche mit TiCl<sub>4</sub> geführt. Der Gehalt der Gasmischung entsprach etwa dem Sättigungsdruck des TiCl<sub>4</sub> bei Zimmertemperatur.

Für die Abscheidung von TiN und TiC auf ebenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Quarzglasplättchen wurden Haltevorrichtungen aus Eisen benutzt, die mittels Hochfrequenzheizung erwärmt wurden. Die Platten waren an der Stirnseite in einer Nut angebracht und wurden so durch direkten Kontakt mit dem Halter erwärmt. Die Haltevorrichtungen wurden jeweils mit einer TiN- bzw. TiC-Schicht vorbelegt. Als günstigste Reaktionstemperatur für eine gleichmäßige Abscheidung dieser Schichten wurde etwa 1100° C ermittelt. Gegenüber den Proben war ein Beobachtungsfenster angebracht, durch das die Temperatur pyrometrisch bestimmt werden konnte. Bei der Herstellung der Schichten auf Quarzglas wurde die Unterlage zur besseren Haftung leicht mattiert, da wegen der einsetzenden Reaktion mit dem Trägermaterial die obersten Schichten des Quarzes leicht rissig werden und ein Abplatzen der Schichten eintreten kann. In diesen Fällen wurden an der Unterseite der Schicht stets anhaftende Quarzreste beobachtet.

<sup>17</sup> ARKEL, A. E. VAN: Physica, Haag 4, 286 (1924).

Schichten aus TiN-TiC-Mischkristallen wurden durch sekundäre Abscheidung einer nach Reaktionszeit etwa gleich starken TiC-Schicht auf eine dünne TiN-Schicht erhalten. Die ursprünglich gelben Proben hatten dann eine rötlich-violette bis graue Farbe.

Die Bestimmung der Schichtdicken erfolgte gravimetrisch, durch direkte Ausmessung von Querschliffen und optisch nach dem SCHMALTZschen Lichtschnittverfahren. Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde röntgenographisch untersucht<sup>18</sup>. Aus der Abhängigkeit der Gitterkonstanten des TiN vom N-Gehalt und des TiC vom C-Gehalt lassen sich Stickstoffgehalte  $< \text{TiN}_{0,8}$  und  $> \text{TiN}_{1,1}$  bei Titanitrid und Kohlenstoffgehalten  $< \text{TiC}_{0,8}$  bei Titancarbid röntgenographisch mit Sicherheit identifizieren. Innerhalb dieser Grenzen wurde stets die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung gefunden.

## II. Spezifische elektrische Widerstände von TiN und TiC bei höheren Temperaturen

Die Widerstände der Drähte und Schichten wurden durch Stromspannungskompensation mit einer Brückenordnung gemessen. Die Zuführungsleitungen wurden dabei durch Klemmvorrichtungen eines Halters aus Edelstahl an die Probenoberfläche gepreßt. Diese Kontaktgabe ergab bis zu Temperaturen von 1100° C einwandfrei reproduzierbare Widerstandswerte. Jede Widerstandsmessung bestand aus zwei Einzelmessungen bei entgegengesetzten Polwenderstellungen. Der von Thermokrafteinflüssen freie Wert des Widerstandes ergibt sich als arithmetisches Mittel aus den beiden Einzelmessungen. Der mittlere Fehler der Widerstandsmessung betrug weniger als 0,2‰. Die Werte für den spezifischen Widerstand besitzen infolge der Unsicherheit der Querschnittsbestimmung bei den Drähten nur eine Genauigkeit von etwa 5 bis 10 %, bei den Schichten, je nach der Schichtstärke, eine Genauigkeit von 10 bis 50 %. Die hier vor allem interessierende Form der Widerstandstemperaturkurven wird durch diese Unsicherheit jedoch nicht berührt. Alle Widerstandsmessungen erfolgten unter einem Vakuum von  $< 10^{-4}$  mm Hg oder aber unter reinem Argon bzw. Stickstoff. Bis zu Temperaturen von etwa 800 bis 900° C ist bei den Widerstandswerten kein Unterschied zwischen Messungen im Vakuum oder unter Schutzgas festzustellen. Oberhalb 900° C beginnt TiN im Vakuum Stickstoff abzugeben. Dabei steigt der Widerstand etwas an.

*Meßergebnisse.* In der Fig. 1 sind einige typische Beispiele der spezifischen Widerstände von TiN auf verschiedenen Trägermaterialien in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Aus den in der Tabelle 2 angegebenen Werten ist zu entnehmen, daß die Widerstände des auf den Wolframfäden aufgewachsenen TiN zwischen 16,5 und 18,5  $\mu\Omega$  cm liegen. Dieses Titanitrid ist damit ein besserer Leiter als Titanmetall mit einem spezifischen Widerstand von etwa 47  $\mu\Omega$  cm. Der Temperaturkoeffizient  $\alpha$  des TiN ist positiv und beträgt etwa 0,0027 bis 0,0032 grad<sup>-1</sup>. Die hier gefundenen Widerstandswerte der VAN ARKEL-Drähte sind demnach niedriger als die von MOERS<sup>2</sup>, jedoch höher als die von CLAUSING<sup>1</sup> angegebenen. Beim Aufheizen und Ab-

<sup>18</sup> MÜNSTER, A., u. K. SAGEL: Z. Elektrochem. **57**, 571 (1953).



kühlen sind die  $\rho$ - $T$ -Kurven völlig reproduzierbar, und bis zu Temperaturen von  $1100^{\circ}\text{C}$  ist im Gegensatz zu Ergebnissen von CLAUSING keine Hysterese festzustellen. Analoge Verhältnisse haben wir bei den TiN-Schichten auf Aluminiumoxyd. Die Widerstandswerte streuen hier stark, was sicherlich auf die ungenaue Querschnittsbestimmung infolge der erheblichen Rauigkeit der Korundoberfläche zurückzu-

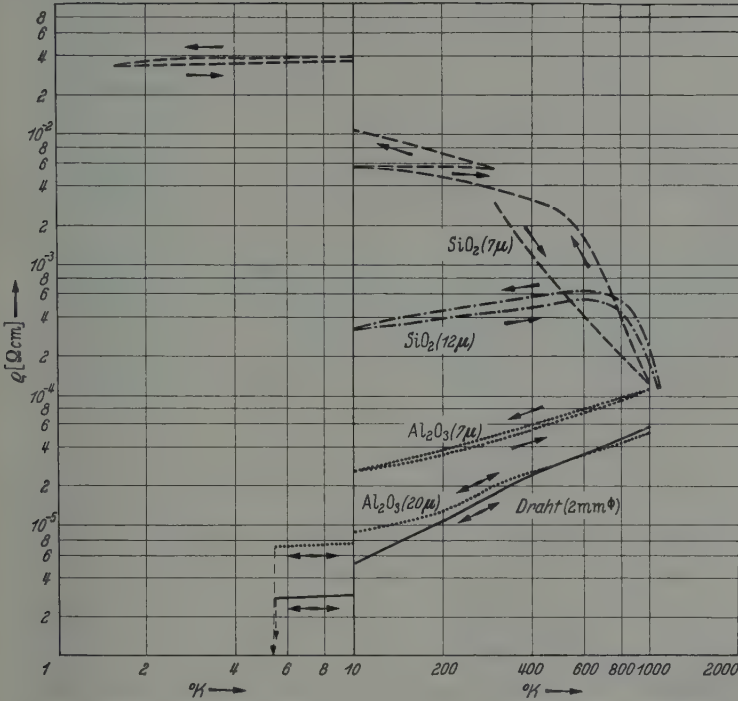


Fig. 1. Widerstands-Temperaturkurven von TiN auf verschiedenen Trägermaterialien

führen ist. Auch hier sind die Temperaturkoeffizienten positiv und die Widerstandskurven nach mehrmaligem Aufheizen im allgemeinen reproduzierbar.

Ein gänzlich anderes Widerstandsverhalten ist nun bei den TiN-Schichten zu beobachten, die auf Quarz oder andere kieselsäurehaltige Materialien abgeschieden werden. Je nach der Reaktionstemperatur und Schichtdicke gibt es dann stets einen Temperaturbereich, in dem der Temperaturkoeffizient des Widerstandes negativ ist. Bei dicken Schichten ( $\approx 10\mu$ ) findet man ein Maximum des Widerstandes bei etwa  $150$  bis  $400^{\circ}\text{C}$ . Bei dünneren Schichten ( $\sim 1$  bis  $6\mu$ ) ist dieses Maximum oft bis hinunter zu sehr tiefen Temperaturen ( $2$  bis  $4^{\circ}\text{K}$ ) verschoben. Wie

aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, ist der Widerstand dieser halbleitenden TiN-Verbindung bei Raumtemperatur um 1 bis 3 Zehnerpotenzen größer als der des metallischen Titannitrids. Qualitativ ist der Zusammenhang der, daß mit abnehmender Schichtdicke und zunehmender Reaktionstemperatur der halbleitende Charakter und damit der spezifische Widerstand der Verbindung zunimmt. Die Widerstandskurven sind nach wiederholtem Aufheizen und Abkühlen meistens nicht re-

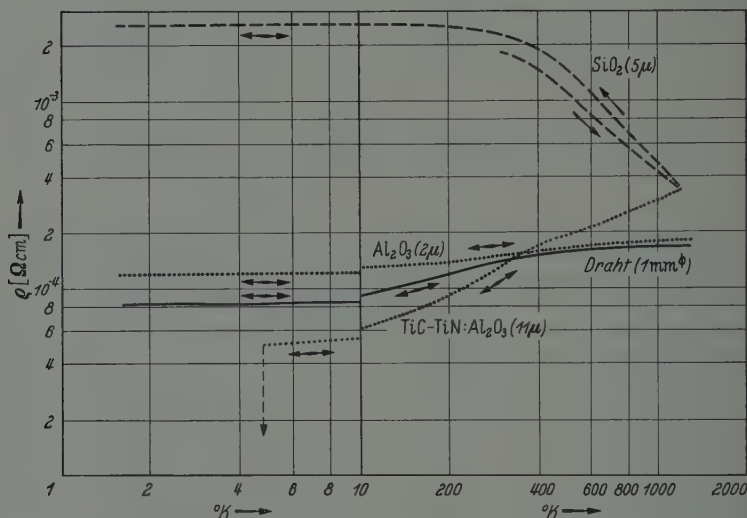


Fig. 2. Widerstands-Temperaturkurven von TiC auf verschiedenen Trägermaterialien

produzierbar und zwar derartig, daß im allgemeinen der Widerstand nach jedem Heizzyklus ansteigt.

Auffallend ist, daß bei allen bisher untersuchten halbleitenden TiN-Schichten bei etwa 800° C der gleiche Widerstandswert erreicht wird, ganz unabhängig davon, ob die Widerstände bei Raumtemperatur um 1, 2 oder 3 Zehnerpotenzen differieren. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt der Widerstand weiter ab, ohne daß bis zu Temperaturen von 1100° C ein Minimum festzustellen ist.

Analoge Verhältnisse wurden bei Titancarbid gefunden (Fig. 2). Der spezifische Widerstand der Carbidrähte liegt zwischen 145 bis 190  $\mu\Omega$  cm, also niedriger als die von MOERS<sup>2</sup> angegebenen Werte. Die Temperaturkoeffizienten zwischen 20 bis 200° C betragen etwa +0,004, zwischen 700 bis 800° C +0,0003 grad<sup>-1</sup>. Auch unterhalb von 20° C ist der Temperaturkoeffizient positiv und beträgt zwischen -198 und +20° C etwa +0,002 grad<sup>-1</sup>. Die Schichten auf Aluminiumoxyd haben bei Raumtemperatur etwa den gleichen Widerstand wie die Draht-

proben, und im gesamten Temperaturbereich nimmt der Widerstand mit wachsender Temperatur zu.

Die Carbidsschichten auf Quarz sind wiederum in einem gewissen Temperaturgebiet halbleitend; für die Reproduzierbarkeit der Kurven gilt das gleiche wie beim Nitrid.

Die nur stichprobenweise durchgeführten Untersuchungen an Mischkristallschichten aus TiN und TiC zeigen, daß man die für die reinen Komponenten gefundenen Verhältnisse ohne weiteres auf die Mischkristallschichten übertragen kann. Der Widerstand einer auf Korund aufgetragenen Mischkristallschicht hat, wie in dem Beispiel der Fig. 2, einen spezifischen Widerstand in der gleichen Größenordnung wie das reine Carbid. Auch im Temperaturverlauf ist er ziemlich ähnlich. Mischkristallschichten auf Quarz zeigen die gleichen halbleitenden Eigenschaften wie die reinen Komponenten. Es sei noch bemerkt, daß bei den Titanitridschichten auf Pythagoras-Masse ein ganz analoges Widerstandsverhalten beobachtet wurde, wie bei den Verbindungen auf Quarz. Auch hier gibt es stets einen Temperaturbereich, in dem der Temperaturkoeffizient des Widerstandes negativ ist. Da die Zusammensetzung dieses Trägermaterials jedoch wenig genau definiert ist, wurde von einer näheren Untersuchung dieser Schichten abgesehen.

### III. Spezifischer elektrischer Widerstand von TiN und TiC bei tiefen Temperaturen

Nach den bisherigen Erfahrungen<sup>19</sup> muß man annehmen, daß die typischen Halbleiter keine Supraleitung bei tiefen Temperaturen zeigen. Es erschien deshalb interessant, das verschiedenartige Verhalten der Nitrid- und Carbidsschichten auch unter diesem Gesichtspunkt weiter zu verfolgen. An im wesentlichen metallischen TiN- und TiC-Verbindungen wurden von MEISSNER und Mitarbeitern<sup>4,5</sup> die ersten Untersuchungen durch direkte Widerstandsbestimmung ausgeführt. Das vollständige Verschwinden des Widerstandes bei TiN tritt danach bei 1,34° K ein. Für TiC konnten diese Autoren bis 1,15° K keine Sprungtemperatur feststellen. HARDY und HULM<sup>6</sup> finden mit der magnetischen Methode bei reinem TiN eine Sprungtemperatur bei 5,6° K. Für TiC wird ebenfalls keine Supraleitung bis herunter zu 1,2° K beobachtet.

Die bei unseren Proben durchgeführten Tieftemperaturmessungen, die freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. FRANZE aus Göttingen im Laboratorium von Herrn Professor MENDELSSOHN in Oxford ausgeführt wurden, erfolgten ebenfalls durch Widerstandsmessungen mit Kompensator. Es erwies sich dabei als zweckmäßig, die Strom- und Spannungszuführungen mit Indium-Metall auf die Proben aufzulöten. Die damit hergestellten Kontakte haften sehr fest auf ihrer Unterlage. Die Probertemperaturen konnten nicht kontinuierlich geändert werden, da ein

<sup>19</sup> MATTHIAS, B. T., u. J. K. HULM: Phys. Rev. **87**, 799 (1952).

entsprechender Kryostat nicht zur Verfügung stand. Der elektrische Widerstand wurde deshalb bei folgenden Fixpunkten gemessen:

- fl. Sauerstoff ( $90^{\circ}$  K)
- fl. Luft ( $78^{\circ}$  K)
- fl. Wasserstoff unter Atmosphärendruck ( $20^{\circ}$  K)
- Trippelpunkt des Wasserstoffs ( $14^{\circ}$  K)
- fl. Helium unter Atmosphärendruck ( $4,2^{\circ}$  K)
- $1,6^{\circ}$  K durch Abpumpen des Heliums.

*Ergebnisse.* Einige Widerstandskurven bei tiefen Temperaturen sind für TiN in der Fig. 1, für TiC in der Fig. 2 eingetragen. Danach ist das metallische TiN bei  $4,2^{\circ}$  K schon supraleitend. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der von HARDY und HULM bestimmten Sprungtemperatur von  $5,6^{\circ}$  K. Bei den halbleitenden TiN-Schichten auf Quarz konnte dagegen bis herunter zu  $1,6^{\circ}$  K keine Supraleitung beobachtet werden.

Im Gegensatz zum metallischen Nitrid wird das metallische Carbid in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von MEISSNER, HARDY und HULM und auch das halbleitende Titancarbid bei  $1,6^{\circ}$  K noch nicht supraleitend. Auffallend ist beim Carbid der sehr niedrige Temperaturkoeffizient des Widerstandes für die metallischen und halbleitenden Proben bei tiefen Temperaturen.

Die Tieftemperaturmessung einer Mischkristallschicht auf Korund ergab für diese eine Supraleitung oberhalb  $4,2^{\circ}$  K. Es kann bei der hier benutzten Methode allerdings nicht entschieden werden, ob das Auftreten dieser Sprungtemperatur eine Eigenschaft des homogenen Mischkristalls ist oder aber auf Nitridbrücken innerhalb der vielleicht nicht ganz homogenen Mischphase zurückzuführen ist. Aus den vorliegenden Tieftemperaturmessungen ergibt sich, daß neben den unter bestimmten Bedingungen zu beobachtenden Halbleitercharakteristiken der  $\rho$ - $T$ -Kurven auch das Tieftemperaturverhalten die typischen Halbleitereigenschaften von TiN und TiC bestätigt.

#### IV. Messung der Hallspannungen

Die Hallspannung wurde in der gewöhnlichen Gleichstromschaltung mit einem Kompensator gemessen. Ein homogenes Magnetfeld mit Feldstärken bis 12 000 Gauss wurde durch einen Elektromagneten erzeugt. Die bei einem bestimmten Spulenstrom zwischen den Magnetpolen existierende Feldstärke wurde vorher durch Eichung mit vakuumdestilliertem Quecksilber, dessen Suszeptibilität recht exakt bekannt ist, bestimmt. Kontrolliert wurde diese Eichung durch Messung des Widerstandes einer Wismutspirale. Der Abgriff der Hallspannung geschah durch das übliche Dreielektrodensystem, durch das Asymmetrien bei der Feldstärke Null eliminiert werden können. Der Probenhalter bestand aus einer dünnen Plexiglasplatte, in die alle Strom- und Spannungszuführungen eingebettet waren.

*Ergebnisse.* Mit der beschriebenen Meßanordnung konnte nur die Hallkonstante bei Raumtemperatur gemessen werden. Die Zahlenwerte sind für einige Proben in der Tabelle 2 eingetragen. Demnach sind

Tabelle 2. Elektrische Eigenschaften von TiN und TiC

	Träger	Schichtdicke $\mu$	Probe Nr.	Spezifischer Widerstand $\varrho \cdot 10^8 [\Omega \text{ cm}]$		Temperatur- koeffizient $\alpha \cdot 10^3$	Sprung- temp. $^{\circ} \text{K}$	Hall- konst. $R \cdot 10^4$ [cm <sup>2</sup> /Coul.]	Suszepti- bilität $\chi \text{ Mol} \cdot 10^5$
				20° C	300° C				
TiN	W	—	1	16,5	58,2	+ 3,2 (20—800° C)	—	—	—
			2	17,0	59,1	+ 2,7 (20—800° C)	oberhalb 4,2	—	+ 64
			3	18,5	55,4		—	—	—
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	I	39,0	120	+ 2 (20—800° C)	—	—1,2	—
		2	II	42,0	110		oberhalb 4,2	—1,1	—
	SiO <sub>2</sub>	4	I*	390	160	+ 0,6 (20—150° C) — 0,4 (150—800° C)	—	—1,3	—
		9	II*	290	140	+ 0,5 (20—240° C) — 0,6 (240—800° C)	—	—0,9	positiv
		12	III*	450	130	+ 0,3 (20—300° C) — 2 (300—800° C)	—	—	positiv
		7		4000	170	— 1 (20—800° C)	—	—0,6	—
TiC	W		1	188	230	+ 0,4 (20—500° C) + 0,03 (500—800° C) + 2 (—198—20° C)	—	—	+ 36
			2	138	180	+ 0,3 (20—500° C) + 0,3 (500—800° C) + 2,7 (—198—20° C)	—	—	—
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	I	144	188	+ 0,4 (20—800° C)	—	—10	—
		2	VII	150	190	+ 0,3 (20—800° C)	—	—12	—
	SiO <sub>2</sub>	6	I*	2400	490	— 1 (20—800° C)	—	—1	negativ
		5	VII*	1800	410	— 0,9 (20—800° C)	—	—0,7	negativ
TiN/ TiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11		130	300	+ 2 (20—800° C)	oberhalb 4,2	—	—
	SiO <sub>2</sub>	5		3000	720	— 0,9 (20—800° C)	—	—	—

10\*



sowohl die metallischen als auch die halbleitenden Verbindungen Elektronenleiter. Die Hallkonstante ist negativ und liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie die der reinen Metalle. Die Messung der sehr niedrigen Hallspannungen bei den halbleitenden Schichten bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Durch den relativ hohen Widerstand tritt bei den zur Messung erforderlichen Stromstärken schon eine merkliche Erwärmung ein, die zu störenden Thermokräften führt. Diese Werte sind daher mit erheblichen Streuungen behaftet.

Aus den bekannten spezifischen Widerständen und den Hallkonstanten lassen sich nach der Theorie der freien Elektronen die Ladungsträgerzahlen und ihre Beweglichkeiten ausrechnen. Man erhält für das metallische TiN eine Elektronendichte von 4 bis  $6 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$  und eine Beweglichkeit von 2 bis 5 ( $\text{cm}^2/\text{V sec}$ ). Die Beweglichkeiten bei dem halbleitenden TiN sind um 1 bis 2 Zehnerpotenzen kleiner, während die Elektronendichte annähernd den gleichen Wert hat wie beim metallischen TiN. Für das metallische TiC ergibt sich eine Elektronendichte von 5 bis  $7 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$ ; die Beweglichkeiten liegen bei etwa 5 bis 8 ( $\text{cm}^2/\text{V sec}$ ). Beim halbleitenden TiC hat man dagegen eine um etwa 1 Zehnerpotenz niedrigere Elektronendichte und eine um 1 bis 2 Zehnerpotenzen niedrigere Beweglichkeit. Es ist verständlich, daß unter diesen Umständen eine Änderung des Widerstandes im Magnetfeld von etwa 12000 Gauß weder bei TiN noch bei TiC zu beobachten ist.

## V. Messung der Suszeptibilität

Quantitative Messungen der Suszeptibilität konnten nur an metallischem TiN und TiC durchgeführt werden, da nur für diese Substanzen hinreichend Material zur Verfügung stand. Bei den halbleitenden Proben konnte lediglich das Vorzeichen der Suszeptibilität bestimmt werden. Die Messung der Suszeptibilitäten erfolgte bei Zimmertemperatur nach der THOMSONSchen Wägemethode. Verwendet wurde dabei eine Mikrowaage der Firma Sartorius. Die Bestimmung der Feldstärke erfolgte nach dem im vierten Abschnitt dieser Arbeit angegebenen Verfahren. Große Schwierigkeiten bei der Messung bereitete der, wenn auch sehr geringe Gehalt an Eisen. Die VAN ARKEL-Drähte wurden deshalb gepulvert und in Pulverform nach den bekannten Methoden gemessen<sup>20</sup>.

Durch Kochen in verschiedenen Säuren wurde versucht, das ferromagnetische Eisen zu entfernen. Die Änderungen der gemessenen Suszeptibilitäten nach diesen Behandlungen gehen aus der Tabelle 3 hervor. Aus der Feldstärkenabhängigkeit ersieht man, daß bei sämtlichen Präparaten das Eisen soweit entfernt werden konnte, daß sich die Suszeptibilität als von der Feldstärke unabhängig ergibt.

Um aus den gemessenen Werten der Suszeptibilität den Paramagnetismus der Verbindungen zu bekommen, mußte für den diamagnetischen Anteil korrigiert werden. Diese Korrektur ist nicht mit völliger Sicherheit durchzuführen. Im Anschluß an KLEMM und SCHÜTH<sup>7</sup> wurde deshalb so verfahren, daß als Korrekturwert der Dia-

<sup>20</sup> WEDEKIND, E.: Z. anorg. Chem. 41, 771 (1928).

Tabelle 3. *Suszeptibilitäten von TiN und TiC*

	Behandlung	Suszeptibilität $\chi \cdot 10^6$ bei					$\chi \cdot 10^6$ Mittel	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ korrig. f. Diamagn.
		5000 G	6000 G	7000 G	8000 G	9000 G			
TiN Nr. 2	Vom Wolfram befreit . . .	2,9	2,8	2,6	2,4	2,35			
	48 Std in 3 % HNO <sub>3</sub> gekocht	1,35	1,3	1,3	1,25	1,25			
	48 Std in 10 % HCl gekocht	1,05	1,05	1,05	1,04	1,04			
	10 Std in 10 % HCl gekocht	1,04	1,04	1,04	1,03	1,03	+ 1,00	+ 63,9	+ 89
TiC Nr. 1	Vom Wolfram befreit . . .	1,05	1,02	1,03	1,05	1,05			
	48 Std in 10 % HCl gekocht	0,74	0,72	0,71	0,71	0,70			
	10 Std in 10 % HCl gekocht	0,70	0,70	0,69	0,69	0,68	+ 0,6	+ 36	+ 62

\* Extrapoliert für  $H_{\infty}$ .

magnetismus des Kaliumfluorids<sup>21</sup> zugrunde gelegt wurde. Damit erhält man die in der Tabelle 3 zusammengestellten Werte des Paramagnetismus des metallischen TiN und TiC. Für das Nitrid ist demnach eine gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis von KLEMM und SCHÜTH festzustellen. Dagegen besitzen unsere Carbidproben einen höheren Paramagnetismus. Da bei der Abscheidung des TiC ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen häufig ein beträchtlicher Anteil des diamagnetischen Graphits gebildet wird, kann hier vielleicht die Ursache für die zu niedrigen Werte von KLEMM und SCHÜTH gesucht werden. Wie aus der Feldstärkenunabhängigkeit der Suszeptibilität von TiC hervorgeht, dürften Eisenverunreinigungen bei unseren Werten nicht für den hohen Paramagnetismus verantwortlich sein.

Das halbleitende TiN bleibt paramagnetisch, während das halbleitende TiC diamagnetisch wird. In weiteren experimentellen Untersuchungen soll versucht werden, quantitativ die Änderung der Suszeptibilität beim Übergang vom metallischen zum halbleitenden Charakter zu erfassen.

## VI. Diskussion

Aus den Messungen folgt, daß TiN und TiC auf Wolframdraht und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sich typisch metallisch verhalten. Unter gewissen Abscheidungsbedingungen vermag jedoch daraus ein echter Halbleiter zu werden, wie die  $\rho$ - $T$ -Kurven und das Nichtauftreten der Supraleitung zeigen. Rein äußerlich ist kein Unterschied festzustellen. Auch die sehr genaue Messung der Gitterkonstanten an der äußeren Oberfläche und der dem

<sup>21</sup> WILS, A. P.: Phys. Rev. **20**, 188 (1905).

Trägermaterial zugewandten Seite gibt für beide Leitertypen innerhalb der Meßgenauigkeit ( $\pm 0,0005 \text{ \AA}$ ) keinen Unterschied.

Zur Deutung dieses Halbleitereffektes ist es zunächst naheliegend anzunehmen, daß bei den hohen Reaktionstemperaturen das  $\text{SiO}_2$  in erheblichem Maße reduziert wird, so daß die Schichten, wenigstens in dem dem Trägermaterial zugewandten Zonen größtenteils Mischkristallschichten aus Titanitrid oder -carbid mit einem der Titanoxyde sind.  $\text{TiO}$  ist ein sehr guter Halbleiter<sup>22</sup>, hat die gleiche Farbe wie  $\text{TiN}$  und die gleiche NaCl-Struktur wie  $\text{TiN}$  und  $\text{TiC}$ . Eine feste Lösung von  $\text{TiO}$  mit  $\text{TiN}$  oder  $\text{TiC}$  könnte daher vielleicht einen stetigen Übergang vom metallischen zum halbleitenden Charakter geben. Da bis zu etwa 1,5 Gew.-% Sauerstoff die Gitterkonstanten praktisch konstant bleiben<sup>23, 6</sup> (s. Fig. 3), wäre es verständlich, wenn man strukturell keinen Unterschied zwischen den metallischen und halbleitenden Verbindungen findet. Gegen eine solche Deutung sprechen jedoch zwei experimentelle

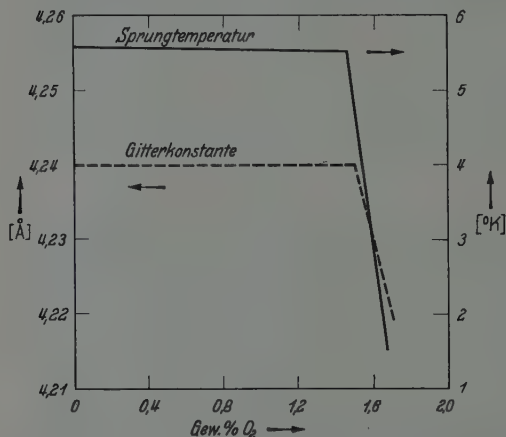


Fig. 3. Abhängigkeit der Gitterkonstanten und der Sprungtemperatur von  $\text{TiN}$  vom Sauerstoffgehalt

Tieftemperaturmessungen von HARDY und HULM hängt die Sprungtemperatur von  $\text{TiN}$  in der aus der Fig. 3 ersichtlichen Weise vom Sauerstoffgehalt ab. Bei einem  $\text{O}_2$ -Gehalt von 1,6 Gew.-% ist schon eine ganz erhebliche Änderung der Gitterkonstanten festzustellen, während die Sprungtemperatur immerhin noch bei etwa  $2,4^\circ \text{ K}$  liegt. Da bei den halbleitenden  $\text{TiN}$ -Schichten bis herunter zu 1,6° K keine Supraleitung, aber auch keine Änderung der Gitterkonstanten beobachtet wurde, ist die oben angenommene Deutung unwahrscheinlich. 2. Nach EHRLICH<sup>24</sup> nimmt der Paramagnetismus von Titan mit wachsendem  $\text{O}_2$ -Gehalt ab und beträgt für  $\text{TiO}$  pro Mol etwa  $88 \cdot 10^{-6}$ . Für die Verbindung  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  erreicht der Paramagnetismus ein Minimum bei einem Wert von etwa  $63 \cdot 10^{-6}$ . Die höheren Oxyde kommen jedoch wegen ihres um mehrere Zehnerpotenzen größeren Widerstandes für die Erklärung des Halbleitereffektes nicht in Betracht. Andererseits zeigen  $\text{TiN}$  und  $\text{TiC}$  einen kleineren Para-

<sup>22</sup> DAWIHL, W., u. K. SCHRÖTER: Z. anorg. Chem. **233**, 178 (1937).

<sup>23</sup> SCHMITZ-DUMONT, O., u. K. STEINBERG: Naturwiss. **41**, 117 (1954).

<sup>24</sup> EHRLICH, P.: Z. Elektrochem. **45**, 362 (1939).

magnetismus als  $\text{TiO}$ . Da, wie Carbid zeigt, mit sehr großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, daß die halbleitenden Verbindungen einen noch niedrigeren Paramagnetismus haben als die metallischen, kann auch aus diesem Grunde die Aufnahme von Sauerstoff nicht für den Halbleitereffekt verantwortlich gemacht werden. In diesem Falle wäre nämlich ein Ansteigen des Paramagnetismus zu erwarten.

Sicherlich muß man annehmen, und es läßt sich auch rechnerisch zeigen, daß  $\text{SiO}_2$  reduziert und damit der Einbau von freiem Sauerstoff in die Verbindungsschicht grundsätzlich ermöglicht wird. Da dies jedoch die Halbleitung nicht zu erklären vermag, muß ein zusätzlicher Effekt wirksam werden, wofür vielleicht Si oder das flüchtige  $\text{SiO}$  in Frage kommen. Wir haben bis jetzt noch keine Vorstellung, in welcher Weise diese Stoffe wirken könnten. Die Schwierigkeiten einer Erklärung bestehen vor allem darin, daß die Bindungsverhältnisse nicht nur in  $\text{TiN}$  und  $\text{TiC}$ , sondern auch in allen anderen Verbindungen der Übergangsmetalle noch weitgehend ungeklärt sind. Über einige theoretische Ansätze zur Deutung des Halbleitereffektes wird eine in Kürze erscheinende Arbeit berichten.

Herrn Dipl.-Chem. G. SCHLAMP danken wir für die Herstellung der Präparate und die Abfassung des Abschnittes I.

Herrn Dipl.-Chem. FRANZE sei für die Durchführung der Tieftemperaturmessung gedankt.

Herrn Prof. Dr. F. SIMON und Herrn Prof. Dr. K. MENDELSSOHN danken wir dafür, daß sie die Durchführung der Tieftemperaturmessungen im Clarendon Laboratory Oxford ermöglicht haben.

---

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Freiburg i. Br.

## Über das Gravitationsfeld rotierender Massen \*

Von

H. HÖNL und A.-W. MAUE

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 27. Oktober 1955)

Es wird die Berechnung der im Innern einer rotierenden Hohlkugel gemäß den EINSTEINSchen linearisierten Gleichungen des Gravitationsfeldes auftretenden Massenbeschleunigungen (vom Typus der Zentrifugal- und CORIOLIS-Kraft) gegenüber der ersten Behandlung des Problems durch THIRRING ergänzt und vereinfacht. Ferner wird die Analogie des vorliegenden Gravitationsproblems mit der Elektrodynamik untersucht und für die Berechnung des Gravitationsfeldes eines rotierenden Himmelskörpers ausgenutzt.

Die Gravitationswirkung einer rotierenden Hohlkugel ist schon bald nach Aufstellung der allgemeinen Relativitätstheorie von H. THIRRING<sup>1</sup> untersucht worden. Diese Rechnungen sind bis heute eine der wichtigsten Anwendungen der *linearisierten* EINSTEINSchen Gravitationsgleichungen<sup>2</sup> geblieben. Ihrem Ergebnis kommt insofern prinzipielle Bedeutung zu, als sie einen bedeutungsvollen Hinweis auf die Relativität der in rotierenden Bezugssystemen auftretenden „Scheinkräfte“, der Zentrifugal- und CORIOLIS-Kraft, enthalten. Es zeigt sich nämlich, daß im Innern der rotierenden Hohlkugel Kräfte von gerade diesem Typus auftreten, welche jedoch mit einem außerordentlich kleinen Faktor von der Größenordnung des Verhältnisses des Gravitationsradius der Kugel zu ihrem geometrischen Radius behaftet sind. Dieses Ergebnis legt es nahe, das Auftreten von Zentrifugal- und CORIOLIS-Kräften im rotierenden System als eine Gravitationswirkung der scheinbaren Rotation des gesamten Fixsternsystems aufzufassen (MACHsches Prinzip). Leider sind die Kräfte bei relativ zu einem Inertialsystem rotierenden Massen so schwach, daß dieser prinzipiell aufschlußreiche Effekt (THIRRING-Effekt) bisher astronomisch nicht nachgewiesen ist (rotierende Sonne oder Planeten).

Im folgenden soll der hervorgehobene kosmologische Aspekt nicht weiter verfolgt werden. Hingegen ist es das Ziel unserer Untersuchung, die Rechnungen zum THIRRING-Effekt erneut einer Kritik zu unter-

\* FRIEDRICH HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> THIRRING, H.: Phys. Z. **19**, 33 (1918); **22**, 29 (1921).

<sup>2</sup> EINSTEIN, A.: Berl. Ber. **1916**, 688.



werfen und zu vereinfachen. Im einzelnen unterscheiden wir uns von THIRRING in folgenden Punkten: *Erstens* werden wir den Spannungstensor des zusammenhängend gedachten rotierenden Massensystems, der bei THIRRING fortgelassen ist, mitberücksichtigen, wodurch sich der Ansatz für den Materietensor und die nachfolgenden Rechnungen vereinfachen. THIRRINGS Ansatz entspricht demgegenüber einem „kräftefreien“ Massensystem, das durch keinerlei bindende Kräfte (etwa elastische Kräfte) zusammengehalten wird und dessen Bewegung daher auch *nicht stationär* — jedenfalls nicht in Strenge — sein kann. Die Bedingung der Stationarität, auf die man schon aus rechnerischen Gründen ungern verzichten wird, führt andererseits notwendig zur Einführung von Kräften, welche ihrerseits einen Einfluß auf die Gravitationswirkung des Systems ausüben. *Zweitens* lassen sich die POISSON-Gleichungen für die EINSTEINSchen Potentiale für das stationäre Problem unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen an der (unendlich dünn vorgestellten) Kugelschale sowie im räumlich Unendlichen in naheliegender Weise durch einen Ansatz nach Kugelfunktionen befriedigen. Hierbei würde es auch keine erhebliche Vermehrung des Rechenaufwandes bedeuten, höhere Glieder in der Entwicklung nach Potenzen der Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Systems (etwa bis  $\omega^4$ ) mitzunehmen. *Drittens* umgehen wir bei der Aufstellung der Bewegungsgleichungen die etwas mühsame Ausrechnung der Dreiindizesymbole durch direkte Überführung des Prinzips der geradesten Bahn der allgemein-relativistischen Gravitationstheorie in ein LAGRANGE-HAMILTONSches Prinzip. Die Bewegungsgleichungen lassen sich dann in besonders übersichtlicher Weise direkt in Analogie zu den Bewegungsgleichungen einer Punktladung im elektromagnetischen Felde angeben. Diese Betrachtungsweise gestattet auch ohne weiteres den Vergleich mit einer an sich vielleicht naheliegenden *vektoriellen* (statt tensoriellen) Erweiterung der NEWTONSchen Gravitationstheorie, wobei insbesondere die CORIOLIS-artige Kraft dem Einfluß der BIOT-SAVARTSchen Kraft (neben der COULOMB-Kraft) auf die Bewegung der Punktladung entsprechen würde. In ähnlicher Weise ergibt sich das Zentrifugalglied, wie auch THIRRING bemerkt, als gravistatische Wirkung der unter dem Einfluß der Rotation (nach der speziellen Relativitätstheorie) abgeänderten Massenverteilung der Kugel. Doch sind der Analogie von (linearisiertem) Gravitationsfeld und elektromagnetischem Feld — in dem verschiedenen Verhalten der Feldgrößen bei LORENTZ-Transformationen begründete — deutliche Grenzen gesetzt<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Auf die Möglichkeit einer Erweiterung der NEWTONSchen Gravitationstheorie im Sinne einer *vektoriellen* „Modelltheorie“ weist auch F. HUND in seiner Arbeit „Zugänge zum Verständnis der allgemeinen Relativitätstheorie“, Z. Physik **124**, 742 (1948), hin.

Im Ergebnis führt unsere Kritik der THIRRINGSchen Rechnungen zur rotierenden Hohlkugel nur zur Hinzufügung eines Faktors  $\frac{1}{2}$  beim zentrifugalen Beschleunigungsglied. Dieser Unterschied erklärt sich in einfacher Weise aus dem verschiedenen Ansatz für den Materietensor. Endlich wird noch der Einfluß der Rotation eines Himmelskörpers (Sonne oder Planet) auf die Bewegung eines Satelliten gemäß der elektrodynamischen Analogie diskutiert.

### 1. Grundgleichungen. Ansatz für den Materietensor

Da wir die rotierenden Massen beliebig klein wählen können, so werden die Komponenten  $g_{ik}$  des metrischen Tensors nur wenig von ihren Normalwerten abweichen. Wir machen daher mit EINSTEIN den Ansatz<sup>4, 5, 6</sup>

$$g_{ik} = \delta_i^k + \gamma_{ik}, \quad g^{ik} = \delta_i^k - \gamma_{ik}, \quad (1)$$

wobei wir die Koordinate  $x^4 = ict$  gewählt haben und die  $\gamma_{ik}$  als *kleine* Größen behandeln. Führt man weiterhin die „Potentiale“

$$\gamma'_{ik} = \gamma_{ik} - \frac{1}{2} \delta_i^k \gamma \quad (2)$$

und ihre Umkehrungen

$$\gamma_{ik} = \gamma'_{ik} - \frac{1}{2} \delta_i^k \gamma' \quad (2a)$$

mit

$$\gamma = \gamma_{ii} = -\gamma' = -\gamma'_{ii} \quad (3)$$

ein, so gehen aus den allgemein kovarianten Gleichungen für die  $g_{ik}$  lineare Gleichungen hervor, welche bei Hinzufügung der Koordinatenbedingung

$$\frac{\partial \gamma'_{ik}}{\partial x_k} = 0 \quad (4)$$

die einfache Gestalt von Ausbreitungsgleichungen

$$\square \gamma'_{ik} = -2\kappa T_{ik} \quad (5)$$

annehmen, worin  $\kappa$  die Gravitationskonstante der allgemeinen Relativitätstheorie:

$$\kappa = \frac{8\pi G}{c^4} \quad (5a)$$

( $G$  NEWTONsche Gravitationskonstante) und  $T_{ik}$  den „Materietensor“ bedeutet. Bei Vorgabe der  $T_{ik}$  als Koordinatenfunktionen werden die Potentiale  $\gamma'_{ik}$  durch (4) und (5) im wesentlichen festgelegt.

<sup>4</sup> EINSTEIN, A.: Berl. Ber. 1916, 688.

<sup>5</sup> Siehe auch W. PAULI, Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften. V 19, Art. 60 (Teubner 1921); sowie

<sup>6</sup> LAUE, M. v.: Das Relativitätsprinzip, Bd. 2, § 42 (Vieweg 1953).

Der Materietensor  $T_{ik}$  setzt sich nun in unserem Falle aus zwei Anteilen zusammen, dem kinetischen  $\varrho_0 u_i u_k$  und dem Spannungsanteil  $-\sigma_{ik}$  ( $= p_{ik}$ , Drucktensor):

$$T_{ik} = \varrho_0 u_i u_k - \sigma_{ik}, \quad (6)$$

worin  $\varrho_0$  die Ruhdichte und die  $u_i$  die Komponenten der Vierergeschwindigkeit  $u$ :

$$u_i = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} (v_x, v_y, v_z, ic) \quad (7)$$

bedeuten ( $\beta = v/c$ ). Wir bemerken zunächst, daß aus (4) und (5) folgt

$$\square \frac{\partial \gamma'_{ik}}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \square \gamma'_{ik} = -2\kappa \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} = 0; \quad (8)$$

das sind nach (6) die elastomechanischen Bewegungsgleichungen

$$\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} (\varrho_0 u_i u_k) - \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0. \quad (9)$$

Um die Gestalt des Materietensors festzulegen, sind weiterhin Annahmen über die Kräfte nötig, die die Hohlkugel bei ihrer Rotation zusammenhalten und mit den zentrifugalen Kräften im Gleichgewicht stehen. Mit anderen Worten, es muß zunächst das dynamische Problem der Rotation der Hohlkugel (in nichtrelativistischer Näherung) gelöst sein, bevor man die Gravitationswirkungen des Systems diskutieren kann. Hierzu ist in jedem Falle ein *Modell* erforderlich (Modell einer durch elastische Kräfte zusammengehaltenen Hohlkugel, einer unter Gravitationsdruck stehenden Flüssigkeitskugel u. ä.). Wir setzen in unserm Falle ferner voraus, daß das Massensystem im Zustand der Rotation *exakte* Kugelgestalt besitzt und die Ruhdichte  $\varrho_0$  überall konstant ist; die auf das Inertialsystem bezogene Massendichte ist dann auf der Kugelfläche variabel gemäß\*  $\varrho = \varrho_0/(1-\beta^2)$ . Der Ansatz für den Spannungstensor  $\sigma_{ik}$  ergibt sich dann aus der Bedingung, daß sich die auf die Volumeinheit (im Inertialsystem) bezogenen Zentrifugalkräfte mit den durch die Spannungen erzeugten Kraftdichten überall im Gleichgewicht befinden. Offenbar wird nun durch die Rotation der Hohlkugel eine Zugspannung erzeugt, derart, daß für jeden meridionalen, die Rotationsachse ( $z$ -Achse) enthaltenden Schnitt nur Normalspannungen (keine Schubspannungen) vorhanden sind; wir bezeichnen die Zugspannung durch  $\sigma$ . Die Gleichgewichtsbedingung ergibt nun, wenn  $r' = \sqrt{x^2 + y^2}$  den senkrechten Abstand eines Volumelementes der Kugel von der Rotationsachse und  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit bezeichnet,  $\sigma/r' =$

\* Man beachte, daß bei der Transformation der Massendichte sowohl die relativistische Massenveränderlichkeit als auch die LORENTZ-Kontraktion des Volumens maßgebend ist.

$\rho r' \omega^2$ , also  $\sigma = \rho r'^2 \omega^2 = \rho v^2$ . Es ist nun zweckmäßig, neben dem Koordinatensystem  $x, y, z$ , in dessen Ursprung der Kugelmittelpunkt gelegen ist, vorübergehend ein zweites rechtwinkliges, ebenfalls ruhendes Koordinatensystem  $\xi, \eta, \zeta$  zu betrachten, dessen Ursprung an einer beliebigen Stelle der Kugelschale liegt und für das die  $\zeta$ -Achse der  $z$ -Achse parallelgerichtet ist (die  $\xi\eta$ -Ebene als oder  $xy$ -Ebene parallel

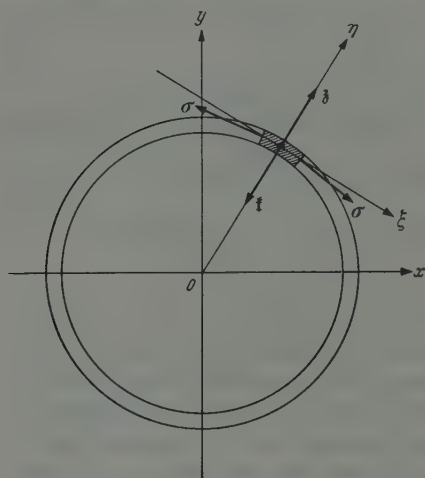


Fig. 1. Die an einem Volumelement der Hohlkugel wirkenden Spannungen. Kompensation von Zentrifugalkraft  $\mathfrak{z}$  (pro Volumeinheit) und der aus den Spannungen resultierenden Kraftdichte  $\mathfrak{f}$

ist), die  $\xi$ -Achse die Kugel berührt und die  $\eta$ -Achse zur Rotationsachse senkrecht steht (Fig. 1). In bezug auf dieses System sind demnach die Spannungskomponenten:

$$\sigma_{\xi\xi}^0 = \sigma, \quad \text{alle übrigen} \\ \sigma_{im}^0 = 0 \quad (i, m = 1, 2, 3).$$

Um hieraus die Komponenten bezüglich  $x, y, z$  zu erhalten, transformieren wir gemäß

$$\sigma_{ih} = \sum_l \sum_m \alpha_{il} \alpha_{hm} \sigma_{lm}^0,$$

wobei  $\alpha_{x\xi} = \frac{y}{r}$ ,  $\alpha_{y\xi} = -\frac{x}{r}$ ,  $\alpha_{x\xi} = 0, \dots$  einzusetzen ist. Es ergibt sich so:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= \rho \omega^2 y^2, & \sigma_{xy} &= -\rho \omega^2 xy, & \sigma_{xz} &= 0 \\ \sigma_{yx} &= -\rho \omega^2 xy, & \sigma_{yy} &= \rho \omega^2 x^2, & \sigma_{yz} &= 0 \\ \sigma_{zx} &= 0, & \sigma_{zy} &= 0, & \sigma_{zz} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

In der Tat ergibt sich hieraus eine Kraftdichte  $\mathfrak{f} = \text{Div} \sigma$ , welche der Zentrifugalkraft pro Volumeinheit  $\mathfrak{z}$  gerade entgegengesetzt ist, nämlich

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{f}_x &= \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} = -\rho \omega^2 x = -\mathfrak{z}_x \\ \mathfrak{f}_y &= \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial x} = -\rho \omega^2 y = -\mathfrak{z}_y \\ \mathfrak{f}_z &= -\mathfrak{z}_z = 0, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

so daß die Gleichgewichtsbedingung komponentenweise erfüllt ist (s. Fig. 1).

Nach (6), (7) und (10) läßt sich der Materietensor  $T_{ih}$  nun unmittelbar angeben. Man erhält so mit  $v_x = -\omega y$ ,  $v_y = \omega x$ ,  $v_z = 0$  und  $\sigma_{i4} = 0$

(s. unten) innerhalb der Kugelschale:

$$T_{ik} = \frac{\varrho_0}{1 - \beta^2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i c \omega y \\ 0 & 0 & 0 & i c \omega x \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -i c \omega y & i c \omega x & 0 & -c^2 \end{pmatrix} \quad (12)$$

mit

$$\beta^2 = \frac{\omega^2 (x^2 + y^2)}{c^2}. \quad (12a)$$

Ersichtlich kompensieren sich der kinetische und der Spannungsanteil von  $T_{ik}$  für  $i, k=1, 2, 3$  mit Rücksicht auf  $\varrho = \varrho_0/(1 - \beta^2)$  exakt zu 0. Dieser Umstand ist für den weiteren Rechengang wichtig und hat Vereinfachungen gegenüber THIRING zur Folge (bei THIRING bleibt der Spannungsanteil unberücksichtigt). Übrigens ist diese Kompensation ganz unabhängig von den elastischen Konstanten des Systems\*. Entscheidend ist nur die Annahme, daß die elastischen Kräfte überhaupt ein Gleichgewicht ermöglichen (vgl. Einleitung). Man sieht unmittelbar, daß die Bedingung  $\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} = 0$ , Gl. (8) bzw. (9), für (12) erfüllt ist. Läßt man die  $\sigma_{ik}$  unberücksichtigt, wie es THIRING tut, so gerät man dagegen in Widerspruch mit dieser Forderung.

Wir werden uns im folgenden darauf beschränken, die Komponenten  $T_{ik}$  nur bis zu den Gliedern mit  $\omega^2$  korrekt zu berücksichtigen\*\*. Diese

\* Ein „absolut starrer“ Körper (unendlicher Elastizitätsmodell) ist bekanntlich mit der Relativitätstheorie nicht vereinbar; man vgl. hierzu etwa die Ausführungen bei M. v. LAUE, Die Relativitätstheorie, Bd. 1, S. 42 (Vieweg), über die Rotation einer starren Scheibe. Eine solche Annahme ist bei uns, da die Hohlkugel als unendlich dünn angenommen werden kann, auch gar nicht erforderlich. Wir können uns vielmehr vorstellen, daß unsere Kugel im Zustand der Ruhe eine von der Kugelform abweichende geometrische Gestalt haben würde, die erst durch die Rotationsbewegung infolge elastischer Dehnung und LORENTZ-Kontraktion in die Kugelgestalt übergeht. Da beide Ursachen der Formänderung in entgegengesetztem Sinne wirken und der Einfluß der ersteren überwiegt, haben wir uns den Hohlkörper in Ruhe als gestrecktes Rotationsellipsoid zu denken. Ferner wäre in Ruhe auch eine von  $\varrho_0$  verschiedene ungleichmäßige Massenverteilung anzunehmen.

\*\* Man beachte, daß die  $\sigma_{ik}$  ( $i, k=1, 2, 3$ ) des rotierenden Systems im ruhenden System nach den Transformationsformeln der speziellen Relativitätstheorie zu Gliedern  $\sigma_{i4}$  ( $i=1, 2, 3$ ) Anlaß geben, die jedoch von der Größenordnung  $\beta^2$  kleiner sind als die kinetischen Bestandteile  $\varrho u_i u_4$ ; entsprechend ergibt sich für  $\sigma_{44}$  ein um die Ordnung  $\beta^4$  kleinerer Beitrag als das Hauptglied  $\varrho u_4 u_4$ . Diese in (12) nicht weiter angeschriebenen Glieder können demnach auch weiterhin fortgelassen werden. Ferner ist zu beachten, daß  $\sigma_{44}$  streng genommen schon im rotierenden System von Null verschieden ist, entsprechend der elastischen Energie des gespannten Materials. Dieser Beitrag ist aber um einen Zahlenfaktor von der Größenordnung der relativen Dehnung des elastischen Materials kleiner als die  $\sigma_{ik}$  ( $i, k=1, 2, 3$ ) und daher zu vernachlässigen, wenn wir vernünftigerweise die Dehnung als klein annehmen. Die letztere Annahme bedeutet, daß die auftretenden Geschwindigkeiten klein gegenüber der elastischen Schallgeschwindigkeit sind.



Annäherung wird genügen, um im Endergebnis außer den  $\omega$  proportionalen, der CORIOLIS-Kraft entsprechenden Termen das  $\omega^2$  proportionale Zentrifugalglied zu erfassen. Damit werden die Komponenten von  $T$ :

$$\left. \begin{aligned} T_{ik} &= 0 \quad \text{für } i, k = 1, 2, 3; \\ T_{i4} &= T_{4i} = \varrho_0 \{ -i c \omega y, i c \omega x, 0, -c^2 - \omega^2 (x^2 + y^2) \}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

## 2. Berechnung der Potentiale $\gamma'_{ik}$

Da es sich bei der Rotation der Hohlkugel um ein *stationäres* Problem handelt, erhalten wir nach (5) für die Potentiale  $\gamma'_{i4}$  die POISSONSchen Gleichungen

$$\Delta \gamma'_{i4} = -2\kappa T_{i4}; \quad (14)$$

dagegen werden wir nach (5) und (12) bzw. (13)

$$\gamma'_{ik} = 0 \quad \text{für } i, k = 1, 2, 3 \quad (15)$$

annehmen.

Setzen wir die Hohlkugel vom Radius  $R$  als unendlich dünn (von der Dicke  $\delta r$ ) voraus, so können die  $\gamma'_{i4}$  weiter durch Grenzbedingungen an der Kugeloberfläche  $r=R$  festgelegt werden. Innerhalb und außerhalb der Kugelschale gilt

$$\Delta \gamma'_{i4} = 0 \quad \text{für } r \gtrless R. \quad (14a)$$

Für die Kugeloberfläche selbst gilt außer der Stetigkeitsbedingung

$$(\gamma'_{i4})_{R+0} - (\gamma'_{i4})_{R-0} = 0 \quad (16a)$$

für den Sprung der Normalkomponenten nach (14):

$$\left( \frac{\partial \gamma'_{i4}}{\partial r} \right)_{R+0} - \left( \frac{\partial \gamma'_{i4}}{\partial r} \right)_{R-0} = \delta \frac{\partial \gamma'_{i4}}{\partial r} = -2\kappa T_{i4} \cdot \delta r. \quad (16b)$$

Durch die Gln. (14a), (16a) und (16b) sind die im übrigen singularitätenfreien Potentiale aber eindeutig bestimmt, falls noch ihr Grenzwert im räumlich Unendlichen als verschwindend festgelegt wird.

Durch (14a) wird ein Entwicklungsansatz nach *Kugelfunktionen* nahegelegt, und zwar für  $r < R$  nach steigenden, für  $r > R$  nach fallenden Potenzen für  $r$ . Wir führen zunächst die Potentiale ein:

$$\varphi_P = \begin{cases} 1 & \text{für } r < R \\ \frac{R}{r} & \text{für } r > R \end{cases}; \quad \delta \frac{\partial \varphi_P}{\partial r} = -\frac{1}{R}, \quad (17a)$$

$$\varphi_{D,x} = \begin{cases} x & \text{für } r < R \\ R^3 \frac{x}{r^3} & \text{für } r > R \end{cases}; \quad \delta \frac{\partial \varphi_{D,x}}{\partial r} = -\frac{3x}{R}, \quad (17b)$$

$$\varphi_{D,y} = \begin{cases} y & \text{für } r < R \\ R^3 \frac{y}{r^3} & \text{für } r > R \end{cases}; \quad \delta \frac{\partial \varphi_{D,y}}{\partial r} = -\frac{3y}{R}, \quad (17c)$$

$$\varphi_{Q,z} = \begin{cases} 3(x^2 + y^2) - 2r^2 & \text{für } r < R \\ R^5 \frac{3(x^2 + y^2) - 2r^2}{r^5} & \text{für } r > R \end{cases}; \quad \delta \frac{\partial \varphi_{Q,z}}{\partial r} = \frac{5[3(x^2 + y^2) - 2R^2]}{R}, \quad (17d)$$

wobei  $P, D, Q \dots$  auf Pol-, Dipol-, Quadrupolpotential usw. hinweisen sollen. Evident genügen die Potentiale (17) sämtlich der Stetigkeitsbedingung  $\varphi_{R+0} - \varphi_{R-0} = 0$ . Wir machen jetzt den Ansatz

$$\left. \begin{aligned} \gamma'_{41} &= \bar{a} \varphi_{D,y}, & \gamma'_{42} &= \bar{b} \varphi_{D,x}, & \gamma'_{43} &= 0 \\ \gamma'_{44} &= \bar{c} \varphi_P + \bar{d} \varphi_{Q,z}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Wir finden so beispielsweise aus

$$\delta \frac{\partial \gamma'_{14}}{\partial r} = -2\kappa T_{14} \cdot \delta r$$

nach (17b):

$$-\frac{3y}{R} \bar{a} = -2\kappa \varrho_0 (-i c \omega y) \delta r$$

und somit

$$\gamma'_{41} = -\frac{2i}{3} \kappa \omega c \cdot R \varrho_0 \delta r \cdot y \quad \text{für } r < R.$$

In ähnlicher Weise ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} \bar{b} &= -\bar{a} = \frac{2i}{3} \kappa \varrho_0 \omega c R \delta r \\ \bar{c} &= -2\kappa \varrho_0 \left( c^2 + \frac{2R^2 \omega^2}{3} \right) R \delta r \\ \bar{d} &= -\frac{2}{15} \kappa \varrho_0 \omega^2 R \delta r. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Bei Einführung der Gesamtmasse der Kugelschale  $M = 4\pi R^2 \varrho_0 \delta r$  wird zunächst nach (5a)

$$\kappa \varrho_0 \delta r = \frac{8\pi G}{c^4} \cdot \frac{M}{4\pi R^2} = \frac{2GM}{c^4 R^2}.$$

und bei weiterer Einführung des dimensionslosen Faktors

$$\alpha = \frac{GM}{c^2 R} \quad (20)$$

erhalten wir für die Potentiale im *Innern* der Kugel ( $r < R$ ):

$$\left. \begin{aligned} \gamma'_{41} &= -\frac{4i}{3} \alpha \frac{\omega y}{c}, & \gamma'_{42} &= \frac{4i}{3} \alpha \frac{\omega x}{c}, & \gamma'_{43} &= 0, \\ \gamma'_{44} &= -4\alpha \left\{ \left( 1 + \frac{2R^2 \omega^2}{3c^2} \right) + \frac{1}{15} \frac{[3(x^2 + y^2) - 2r^2] \omega^2}{c^2} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Sie genügen der Bedingung (4). Auf die Berechnung der Potentiale außerhalb der Kugel brauchen wir für das Folgende nicht einzugehen.

### 3. HAMILTON-Prinzip und Bewegungsgleichungen Diskussion des Ergebnisses

Das Bewegungsgesetz für Probemassen, welche ausschließlich der Einwirkung des Gravitationsfeldes unterliegen, folgt in der allgemeinen Relativitätstheorie bekanntlich aus dem Prinzip der geradesten Bahn

$$\delta \int d\sigma = \delta \int \sqrt{g_{ik} dx^i dx^k} = 0. \quad (22)$$

Wir formen gemäß (1) um:

$$\begin{aligned} d\sigma^2 &= g_{ik} dx^i dx^k = (\delta_{ik} + \gamma_{ik}) dx^i dx^k \\ &= \left( v^2 - c^2 + \gamma_{ik} \frac{dx^i}{dt} \frac{dx^k}{dt} \right) dt^2. \end{aligned}$$

Führen wir jetzt die Wirkungsgröße

$$W = i m c \int d\sigma = - m c^2 \int \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2} - \frac{\gamma_{ik}}{c^2} \frac{dx^i}{dt} \frac{dx^k}{dt}} dt \quad (23)$$

ein, so geht (22) in das HAMILTON-Prinzip

$$\delta W = \delta \int L dt = 0 \quad (24)$$

über mit

$$\left. \begin{aligned} L &= - m c^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{\gamma_{ik}}{c^2} \frac{dx^i}{ds} \frac{dx^k}{ds} + \dots \right)}, \\ ds &= \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} dt. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Hiermit ist die speziell-relativistische Fassung gleichbedeutend

$$\delta \int (- m c^2) \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{\gamma_{ik}}{c^2} u^i u^k + \dots \right) ds = 0, \quad (24a)$$

wobei die Variation unter der Nebenbedingung  $u^i u_i = - c^2$  auszuführen ist. Begnügt man sich, wie wir es hier tun wollen, mit der nicht-relativistischen Näherung (kleine Geschwindigkeit des Probekörpers,  $v/c \ll 1$ ), so ist (25) durch

$$L' = \frac{m}{2} v^2 + \frac{m}{2} \gamma_{ik} v_i v_k + i m c \gamma_{i4} v_i - \frac{m c^2}{2} \gamma_{44} \quad (26)$$

zu ersetzen mit  $i, k = 1, 2, 3$ .

Hier wird nun der Vergleich mit der LAGRANGE-Funktion für die Bewegung einer Punktladung im elektromagnetischen Felde (in nicht-relativistischer Näherung)

$$L_e = \frac{m'}{2} v^2 + \frac{e}{c} (v \mathfrak{A}) - e \Phi \quad (27)$$

unmittelbar nahegelegt ( $\mathfrak{A}, \Phi$  vektoriell und skalares Potential,  $m'$  träge Masse der Punktladung). Zunächst liefert der Vergleich der beiden letzten Glieder in (26) und (27), wenn man beachtet, daß sich  $e$  und  $m$  entsprechen:

$$\mathfrak{A}_i = i c^2 \gamma_{i4}, \quad \Phi = \frac{c^2}{2} \gamma_{44}. \quad (28)$$

Weiterhin ist der Zusammenhang zwischen den  $\gamma_{ik}$  und  $\gamma'_{ik}$  gemäß (2) und (2a) zu beachten. Da  $\gamma' = \gamma'_{44}$ , folgt aus dem Aufbau des symmetrischen Tensors  $\gamma'_{ik}$ , vgl. (15) und (21):

$$\begin{aligned} \gamma_{ii} &= \begin{cases} -\frac{1}{2} \gamma'_{44} & \text{für } i = 1, 2, 3, \\ +\frac{1}{2} \gamma'_{44} & \text{für } i = 4, \end{cases} \\ \gamma_{ik} &= 0 \quad \text{für } k = 1, 2, 3 \quad \text{und } i \neq k, \\ \gamma_{i4} &= \gamma'_{i4} \quad \text{für } i = 1, 2, 3. \end{aligned}$$

Damit geht (26) in

$$L' = \frac{m}{2} (1 - \gamma'_{44}) v^2 + i m c \gamma'_{i4} v_i - \frac{m c^2}{4} \gamma'_{44} \quad (29)$$

über, und der Vergleich mit (27) ergibt endgültig

$$m' = m (1 - \gamma'_{44}), \quad \mathfrak{A}_i = i c^2 \gamma'_{i4}, \quad \Phi = \frac{c^2}{4} \gamma'_{44}. \quad (28a)$$

Aus (27) lassen sich nunmehr in bekannter Weise die Bewegungsgleichungen gewinnen. Eine Modifikation liegt freilich darin, daß die träge Masse  $m'$  nach (28a) in geringfügiger Weise ortsabhängig wird. Die Anwendung der LAGRANGESchen Gleichungen 2. Art auf (27), (28a) liefert nach kurzer Zwischenrechnung

$$m' \frac{dv}{dt} = -m \operatorname{grad} \Phi + \frac{m}{2} [v, \operatorname{rot} \mathfrak{A}] + \frac{2m}{c^2} (v, \operatorname{grad}) v. \quad (30)$$

Ersichtlich ist hier das letzte Glied noch um die Größenordnung  $v^2/c^2$  kleiner als die (mit dem Faktor  $\alpha$  behafteten) sehr kleinen voranstehenden *wesentlichen* Glieder. Indem wir entsprechend unserer nicht-relativistischen Näherung das letzte Glied streichen, erhalten wir somit genau das Analogon zu dem Bewegungsgesetz einer Punktladung nach der gewöhnlichen Elektrodynamik:

$$m' \frac{dv}{dt} = m \mathfrak{E} + \frac{m}{c} [v, \mathfrak{B}], \quad (30a)$$

wenn wir

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E} &= -\operatorname{grad} \Phi = -\frac{c^2}{4} \operatorname{grad} \gamma'_{44}, \\ \mathfrak{B} &= \operatorname{rot} \mathfrak{A} = i c^2 \operatorname{rot} \vec{\gamma}'_{i4} \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

setzen. Natürlich ist auch der Unterschied von  $m'$  und  $m$  in (30) praktisch bedeutungslos. Einsetzen von (21) in (28a) ergibt zunächst

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{U}_x &= \frac{4}{3} \alpha c \omega y, & \mathcal{U}_y &= -\frac{4}{3} \alpha c \omega x, & \mathcal{U}_z &= 0, \\ \Phi &= -\alpha c^2 \left\{ \left( 1 + \frac{2R\omega^2}{3c^2} \right) + \frac{1}{15} \frac{[3(x^2 + y^2) - 2r^2]\omega^2}{c^2} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Somit

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E} &= -\text{grad } \Phi = \frac{2}{15} \alpha (\omega^2 x, \omega^2 y, -2\omega^2 z) \\ \mathfrak{B}_x &= \mathfrak{B}_y = 0, & \mathfrak{B}_z &= \text{rot}_z \mathcal{U} = -\frac{4}{3} \alpha c \cdot 2\omega. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Gehen wir hiermit in die Bewegungsgleichung (30a) ein, so folgt, indem wir durch  $m = m'$  kürzen (Gleichheit von träger und schwerer Masse), das *Endresultat*:

$$\frac{d\mathfrak{v}}{dt} = \alpha \cdot \left\{ \frac{2}{15} \omega^2 \begin{pmatrix} x \\ y \\ -2z \end{pmatrix} - \frac{8}{3} [\mathfrak{v}, \mathfrak{w}] \right\}, \quad (34)$$

worin  $\mathfrak{w}$  den (parallel  $z$  gerichteten) Vektor der Winkelgeschwindigkeit bedeutet.

Hier treten nun in charakteristischer Weise ein *zentrifugales* und ein *CORIOLIS-artiges Beschleunigungsglied* auf, welche Glieder allerdings nicht in dem aus der elementaren Theorie der Rotationsbewegung bekannten einfachen Zahlenverhältnisse stehen. Beide Glieder sind mit dem winzigen dimensionslosen Faktor  $\alpha$  behaftet, welcher einen experimentellen Nachweis des grundsätzlich wichtigen Effektes bisher vereitelt hat. Bezeichnend ist auch die Beschleunigungskomponente nach der  $z$ -Achse; sie beruht, wie schon THIRING bemerkt, auf der NEWTONschen Gravitationswirkung der infolge der ungleichen Geschwindigkeit verschiedenen relativistischen Vergrößerung der Massenelemente, welche am Äquator der Kugel ihren maximalen Wert besitzt. Das CORIOLIS-Glied hat, wie zu erwarten, das *umgekehrte* Vorzeichen wie die CORIOLIS-Kraft auf einer mit der Winkelgeschwindigkeit  $\mathfrak{w}$  rotierenden Scheibe, was einer teilweisen Mitführung des Trägheitskompasses durch das rotierende Massensystem entspricht.

Dieses Ergebnis unterscheidet sich von dem THIRINGschen nur dadurch, daß bei uns das  $\omega^2$  proportionale Glied den halben Betrag besitzt. Man sieht nachträglich leicht ein, wie dies zustande kommt. THIRING vernachlässigt den Spannungstensor  $\sigma_{ik}$ , so daß die in §1 genannte Kompensation von kinetischem und Spannungsanteil bei den Komponenten  $T_{ik}$  mit  $i, k = 1, 2, 3$  nicht eintritt. Demgemäß ver-



schwinden auch nicht die Potentiale  $\gamma'_{ik}$  für  $i, k = 1, 2, 3$ ; vielmehr ergibt die analoge Rechnung wie oben

$$\gamma'_{11} = \frac{4}{15} \alpha \frac{3y^2 - r^2}{c^2} \omega^2$$

$$\gamma'_{22} = \frac{4}{15} \alpha \frac{3x^2 - r^2}{c^2} \omega^2$$

$$\gamma'_{33} = 0, \text{ alle übrigen } \gamma'_{ik} = 0 \text{ für } i, k = 1, 2, 3$$

neben

$$\gamma'_{44} = C - \frac{4}{15} \alpha \frac{3(x^2 + y^2) - 2r^2}{c^2} \omega^2.$$

Daher wird

$$\gamma' = \gamma'_{ii} = C,$$

d.h. unabhängig von den Koordinaten  $x, y, z$ , und somit nach (2a)

$$\gamma_{44} = \gamma'_{44} - \frac{1}{2} \gamma' = \gamma'_{44} - \frac{1}{2} C.$$

Nach (28) kann daher  $\Phi = \frac{c^2}{2} \gamma'_{44}$  gesetzt werden und *nicht*, wie nach (28a),  $\Phi = \frac{c^2}{4} \gamma'_{44}$ . Dementsprechend hat auch  $\mathfrak{E}$  bei uns nur den halben Betrag, womit der Unterschied aufgeklärt ist\* \*\*.

#### 4. Vergleich mit einer vektoriellen Modelltheorie des Gravitationsfeldes

##### Anwendung auf die Rotation der Himmelskörper

Die voranstehenden Betrachtungen, welche in natürlicher Weise zur Einführung eines  $\mathfrak{A}$ ,  $\Phi$ - bzw.  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{B}$ -Feldes Anlaß gegeben haben, lassen die Frage aufkommen, ob das Gravitationsfeld im Rahmen der linearisierten Theorie möglicherweise nicht überhaupt durch eine LORENTZ-Invariante „vektorielle“ Theorie statt einer „tensoriellen“ Theorie beschrieben werden könnte. Dies ist wegen des Unterschiedes der Transformationseigenschaften der betreffenden Feldgrößen von vornherein zwar wenig wahrscheinlich — ganz abgesehen davon, daß der Grundgedanke der EINSTEINSchen Gravitationstheorie, die unlösbare Verbindung des Gravitationsfeldes mit den metrischen Eigen-

\* Im übrigen führt die weitere Berücksichtigung der Potentiale  $\gamma'_{ik}$  mit  $i, k = 1, 2$  ähnlich wie in (30) auf Zusatzglieder, die um die Größenordnung  $v^2/c^2$  kleiner sind als die Hauptglieder und somit gestrichen werden können.

\*\* Nach hier nicht mitgeteilten Rechnungen ergibt sich unter der Annahme einer im Ruhezustand der Hohlkugel genau kugelförmigen unendlich dünnen und (im Widerspruch zu den Grundgedanken der speziellen Relativitätstheorie) in elastischer Hinsicht *starren* Hohlkugel, die sich bei der Rotation durch LORENTZ-Kontraktion zu einem langgestreckten Rotationskörper deformiert, genau das THIRRINGSche Resultat. Man muß diese Übereinstimmung wohl als einen Zufall ansehen.

schaften des Feldes, hierbei geopfert werden müßte. Gleichwohl ist es nicht ohne grundsätzliches Interesse, den Unterschied zu einer naheliegenden vektoriellen Erweiterung der NEWTONschen Gravitationstheorie bei dem vorliegenden stationären Problem deutlich zu machen.

Eine an sich naheliegende Erweiterung der NEWTONschen Gravitationstheorie bestünde etwa darin, daß man die POISSONSche Potentialgleichung

$$\Delta \varphi = 4\pi G \varrho \quad (35)$$

( $\varrho$  Massendichte) durch eine der Elektrodynamik nachgebildete Gleichung

$$\Delta a = \frac{4\pi}{c} G j \quad (36)$$

( $j = \varrho v$  Massenstrom) ergänzt und gleichzeitig fordert, daß sich  $a$  und  $\varphi$  ebenso wie  $j$  und  $\varrho$  zu Vierervektoren  $(a, i\varphi)$  und  $(j, i\varrho)$  im Sinne der speziellen Relativitätstheorie zusammenfassen lassen. Diese letztere Forderung steht nun allerdings in Widerspruch dazu, daß sich  $\varrho$  gemäß der allgemeinen Relativitätstheorie wie die 44-Komponente eines Tensors transformiert, so daß wir an Stelle von  $\varrho = \frac{\varrho_0}{1-\beta^2}$  jetzt zu setzen haben:  $\varrho' = \frac{\varrho}{\sqrt{1-\beta^2}}$ . Setzt man ferner

$$e = -\text{grad } \varphi, \quad b = \text{rot } a, \quad (37)$$

so kann weiter ein hypothetisches Bewegungsgesetz für eine Probemasse

$$\frac{dv}{dt} = e + \frac{1}{c} [v, b] \quad (38)$$

angenommen werden.

Wir zeigen zunächst, daß bis auf Größen der Ordnung  $\beta^2$   $e$  mit  $\mathfrak{E}$  gemäß Gl. (31) übereinstimmt. Es ergibt sich nämlich nach (5), (5a) und (12)

$$\Delta \gamma'_{44} = -2\kappa T_{44} = -\frac{16\pi G}{c^4} \cdot \frac{\varrho_0}{1-\beta^2} (-c^2)$$

und daher wegen  $\Phi = \frac{c^2}{4} \gamma'_{44}$ , vgl. Gl. (28a)

$$\Delta \Phi = 4\pi G \frac{\varrho_0}{1-\beta^2} = 4\pi G \frac{\varrho'}{\sqrt{1-\beta^2}}. \quad (39)$$

Aus dem Vergleich mit (35) und (39) folgt die Übereinstimmung von  $e$  mit  $\mathfrak{E}$  bis auf Größen von der Ordnung  $\beta^2$ . Anders verhält es sich aber mit  $b$  und  $\mathfrak{B}$ . Nach (12) und (28a) ist

$$\begin{aligned} \Delta \mathfrak{U}_x &= i c^2 \Delta \gamma'_{41} = -\frac{16\pi \mathfrak{G}}{c} \frac{\varrho_0}{1-\beta^2} \omega y, \\ \Delta \mathfrak{U}_y &= i c^2 \Delta \gamma'_{42} = +\frac{c}{16\pi \mathfrak{G}} \frac{\varrho_0}{1-\beta^2} \omega x, \quad \Delta \mathfrak{U}_z = 0. \end{aligned}$$

Setzt man diese Ausdrücke andererseits gleich

$$\frac{4\pi G}{c} \mathfrak{S}_x, \quad \frac{4\pi G}{c} \mathfrak{S}_y, \quad = 0,$$

so folgt

$$\mathfrak{S} = \frac{4\varrho_0}{1-\beta^2} \mathfrak{b} = \frac{4\varrho'}{\sqrt{1-\beta^2}} \mathfrak{b} \quad (39)$$

und daher

$$\Delta \mathfrak{A} = 4 \cdot \frac{4\pi G}{c} \frac{\mathfrak{i}'}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad (\mathfrak{i}' = \varrho' \mathfrak{b}). \quad (40)$$

Der Vergleich von (36) und (40) ergibt ebenfalls bis auf Größen der Ordnung  $\beta^2$   $\mathfrak{A} = 4a$  und daher weiter

$$\mathfrak{B} = 4b. \quad (41)$$

Somit wird das CORIOLIS-artige Beschleunigungsglied für langsam bewegte Materie *4mal* so groß als die elektrodynamische *Analogie* erwarten ließe\*.

Man kann diese Analogie in einfacher Weise dazu benutzen, um die bei der Rotation von Massen auftretenden Kräfte qualitativ und quantitativ zu ermitteln. Als Beispiel hierfür wählen wir die *in der Umgebung von rotierenden Himmelskörpern auftretenden Massenbeschleunigungen*. Größen von der Ordnung  $\beta^2$  sollen hierbei konsequent vernachlässigt werden\*\*.

Wir denken uns eine rotierende Kugel vom Radius  $R$ , die Winkelgeschwindigkeit werde nach Größe und Richtung durch den Vektor  $\mathfrak{w}$  bezeichnet. Sei in dieser Kugel die elektrische Ladung  $e$  mit konstanter Dichte ausgebreitet, so ist nach der elementaren Theorie der Kreisströme das magnetische Moment der Kugel

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{5c} e R^2 \mathfrak{w}.$$

Das zu  $\mathfrak{m}$  gehörige Magnetfeld  $\mathfrak{b}^{\text{magn}}$  ist in der Äquatorebene *außerhalb* der Kugel  $\mathfrak{w}$  entgegengerichtet und wird hier für hinreichend große Abstände  $r$  von der Kugel durch

$$\mathfrak{b}_{\text{Äqu}}^{\text{magn}} = -\frac{\mathfrak{m}}{r^3} = -\frac{1}{5c} \frac{e R^2}{r^3} \mathfrak{w}$$

\* Der Faktor 4 wird auch bei HUND hervorgehoben. Man vgl. a. a. O., Abschn. 9.

\*\* Wir berechnen im folgenden *nur* die CORIOLIS-artige Beschleunigung. Demgemäß dürfen wir sowohl die Gravitationswirkung des örtlich variablen Gravitationsdruckes als auch die Abplattung des rotierenden Himmelskörpers vernachlässigen.

dargestellt. Ersetzen wir jetzt die Ladung  $e$  durch eine rotierende gleichförmig verteilte Masse  $M$ , so erhalten wir das entsprechende  $\mathfrak{B}$ -Feld (s. Fig. 2), indem wir  $e$  durch  $-MG$  ersetzen\* und gemäß (41) einen Faktor 4 hinzufügen. So ergibt sich für hinreichend großen Abstand von der Kugel ( $r \gg R$ )

$$\mathfrak{B}_{\text{Aqu}} = \frac{4}{5c} \frac{MG}{R} \left(\frac{R}{r}\right)^3 \mathfrak{w}$$

oder bei Einführung des dimensionslosen Faktors  $\alpha$ , Gl. (20):

$$\mathfrak{B}_{\text{Aqu}} = \frac{4c}{5} \alpha \left(\frac{R}{r}\right)^3 \mathfrak{w}. \quad (42)$$

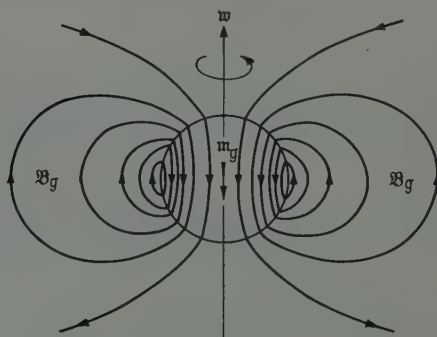


Fig. 2. Verlauf der  $\mathfrak{B}$ -Linien im Gravitationsfall ( $\mathfrak{B} = \mathfrak{B}_g$ ). Die Richtung der  $\mathfrak{B}$ -Linien ist entgegengesetzt wie im Falle einer (mit der Winkelgeschwindigkeit  $\mathfrak{w}$  rotierenden) positiven Ladungskugel; entsprechend ist auch der fingierte, dem  $\mathfrak{B}_g$ -Feld entsprechende Dipol  $\mathfrak{m}_g$  entgegengesetzt gerichtet zum magnetischen Moment  $\mathfrak{m}$  im elektrodynamischen Falle

In der Nähe der Äquatorebene der Kugel wird daher das der CORIOLIS-Kraft analoge Beschleunigungsglied

$$\frac{d\mathfrak{v}}{dt} = \frac{4}{5} \alpha \left(\frac{R}{r}\right)^3 [\mathfrak{v}, \mathfrak{w}]. \quad (43)$$

Dieses Ergebnis stimmt genau mit dem von THIRRING und LENSE<sup>7</sup> erhaltenen überein. Um hieraus nach Analogie zur Theorie des ZEE-MAN-Effektes die „LARMOR-Frequenz“  $\nu$  des Knotenumlaufs eines den Himmelskörper in einer zur Äquatorebene der Rotation nur wenig geneigten Ebene umkreisenden Satelliten zu berechnen, setze man

$$\frac{d\mathfrak{v}}{dt} = \frac{1}{c} [\mathfrak{v}, \mathfrak{B}] = -2 [\mathfrak{v}, \mathfrak{v}];$$

\* Man beachte den Vorzeichenunterschied in (35) und (36) gegenüber der Elektrodynamik!

<sup>7</sup> THIRRING, H., u. LENSE, J.: Phys. Z. 19, 156 (1918).

hieraus folgt

$$\vartheta = -\frac{1}{2c} \mathfrak{B}_{\text{Äqu}} = -\frac{2}{5} \alpha \overline{\left(\frac{R}{r}\right)^3} w. \quad (44)$$

Die Knotenbewegung des Satelliten erfolgt somit entgegen der Rotationsbewegung des Zentralkörpers. Leider ist der Effekt wegen des winzigen Faktors  $\alpha$  so klein, daß er sich bisher der astronomischen Feststellung entzogen hat\*.

---

\* *Anmerkung bei der Korrektur.* Die Relativitätseinflüsse bei Mondsystemen werden eingehend von J. LENSE [Astronom. Nachr. **206**, 117 (1918)] erörtert. Hiernach beträgt die Bewegung des Perizentrums beim innersten Jupitermond V gemäß dem „EINSTEIN-Effekt“ 36'37'' im Jahrhundert (dagegen ist die bestätigte Änderung des Merkurperihels gemäß demselben Effekt nur 43'' pro Jahrhundert). Der „Thirring-Effekt“ ergibt für den Jupitermond V eine Änderung der Knotenlänge um 1'53'' im Jahrhundert und eine Änderung des Perizentrums um -3'46''. Doch konnten diese Effekte bei Satellitenbeobachtungen bisher nicht nachgewiesen werden.



Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Heidelberg

## Vereinfachte Berechnung von STRIPPING-Prozessen\*

Von

MARTIN KRETZSCHMAR

(Eingegangen am 24. Oktober 1955)

Die bei der Berechnung des Wirkungsquerschnitts von STRIPPING-Prozessen auftretenden Summationen über die verschiedenen Spinorientierungen aller an der Reaktion beteiligten Kerne können ohne Verwendung von CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten auf eine durchsichtige Weise in wenigen Zeilen durchgeführt werden, wenn man die Summationen zur Bildung von Projektionsoperatoren ausnutzt.

### 1. Einleitung

Die Berechnung von Wirkungsquerschnitten wird häufig dadurch erschwert, daß man über verschiedenartige Anfangs- und Endzustände summieren muß. Wenn man jedoch diese Summationen mit den Integrationen vertauscht und zur Bildung von Projektionsoperatoren verwendet, kann man in der Regel die Rechnung erheblich einfacher gestalten und ganz von selbst zu geschlossenen Ausdrücken gelangen\*\*. Der Wirkungsquerschnitt tritt bei diesem Verfahren als die Spur eines Operatorprodukts auf, zu deren Berechnung man die speziellen Eigenschaften der Projektionsoperatoren, insbesondere die im allgemeinen vorhandene Invarianz gegen gewisse Transformationen des Koordinatensystems, ausnützen kann. Als Beispiel werden nach dieser Methode die STRIPPING-Prozesse behandelt, für die zum Vergleich mehrere Rechnungen nach anderen Methoden vorliegen [1], [2].

### 2. Formulierung des Problems

Um das Wesentliche deutlicher herauszuarbeiten, beschränken wir uns auf  $(d, p)$ -Prozesse und verzichten auf alle Korrekturen, die die COULOMB-Kräfte, die Kernwechselwirkung des ausgehenden Protons mit dem Endkern, die endliche Masse des Anfangskerns und dgl. betreffen. Anfangs- und Endkern werden durch ein Schalenmodell mit reiner  $jj$ -Kopplung beschrieben, bei welchem sich außerhalb der abgeschlossenen Schalen nur Neutronen befinden mögen oder allenfalls vorhandene unvollständige Protonenschalen von einer geraden Anzahl von Protonen besetzt sein sollen, deren Spins zu einem Gesamtspin 0

\* Herrn Professor F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Eine allgemeine Darstellung dieser Methode gibt B. STECH [8].

gekoppelt sind und deren Konfiguration bei der Reaktion unverändert bleibt, so daß man also die Protonen nicht zu berücksichtigen braucht\*.

Die Indices  $i, f, d, p, n$  beziehen sich im folgenden stets auf den Anfangskern, den Endkern, das Deuteron, das ausgehende Proton und das eingefangene Neutron. Spinabhängige Wellenfunktionen werden mit  $\psi$ , reine Ortsfunktionen mit  $\varphi$ , reine Spinfunktionen mit  $s$ , Drehimpulse mit  $J$ , magnetische Quantenzahlen mit  $\mu$  und Impulse mit  $\hbar k$  ( $|\mathbf{k}| = k$ ) bezeichnet.  $\xi$  steht stellvertretend für alle Orts- und Spinkoordinaten des Anfangskerns, die übrigen Orts- bzw. Spinkoordinaten sind  $r_n, r_p$  bzw.  $v_n, v_p$ . Wenn der betrachtete  $(d, p)$ -Prozeß von einem wohldefinierten Anfangszustand zu einem wohldefinierten Endzustand führt, kann er beschrieben werden durch

$$\left( H_i - \frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_{r_n} - \frac{\hbar^2}{2m_p} \Delta_{r_p} + V_{in} + V_{np} - E \right) \times \left. \begin{array}{l} \\ \times \psi^{\mu_i \mu_p \mu_i \mu_d}(\xi, r_n, r_p, v_n, v_p) = 0 \end{array} \right\} \quad (1)$$

mit der Randbedingung

$$\text{für } |r_p| \rightarrow \infty \quad \psi^{\mu_p \mu_f \mu_i \mu_d} \rightarrow \psi_i^{\mu_i} \psi_d^{\mu_d} + \psi_f^{\mu_f} A(k_p, \mu_p) \frac{e^{i k_p r_p}}{r_p}. \quad (2)$$

Dabei genügen  $\psi_i^{\mu_i}$  und  $\psi_f^{\mu_f}$  den Gleichungen

$$(H_i - E_i) \psi_i^{\mu_i}(\xi) = 0; \quad \left( H_i - \frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_{r_n} + V_{in} - E_f \right) \psi_f^{\mu_f}(\xi, r_n, v_n) = 0. \quad (3)$$

Die Deuteronenfunktion hat die Form

$$\psi_d^{\mu_d} = \varphi_d \cdot s_d^{\mu_d} = e^{i \mathbf{k}_d \cdot \frac{1}{2}(\mathbf{r}_n + \mathbf{r}_p)} \cdot \chi(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_p|) \cdot s_d^{\mu_d}. \quad (4)$$

$s_d$  ist eine Triplet-Spinfunktion.

Wir setzen ferner

$$\psi_p^{\mu_p} = \varphi_p \cdot s_p^{\mu_p} = e^{i \mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r}_p} \cdot s_p^{\mu_p}. \quad (5)$$

Mit Hilfe der Lösung von (1) kann der Wirkungsquerschnitt der  $(d, p)$ -Reaktion berechnet werden aus\*\*

$$\sigma(k_p, \mu_p, \mu_f, \mu_i, \mu_d) = \frac{m_p m_d}{(2\pi)^2 \hbar^4} \cdot \frac{k_p}{k_d} \cdot |\langle \psi_f^{\mu_f} \psi_p^{\mu_p} | V_{np} | \psi_i^{\mu_i} \mu_p \mu_i \mu_d \rangle|^2. \quad (6)$$

In der BORNschen Näherung ist  $\psi^{\mu_f \mu_p \mu_i \mu_d}$  durch die Näherungsfunktion  $\psi_i^{\mu_i} \psi_d^{\mu_d}$  zu ersetzen. Wenn man außerdem mit unpolarisierten Deuteronen und unpolarisierten Targets arbeitet und auch die verschiedenen Spinorientierungen der entstehenden Kerne nicht unterscheidet, so hat man in (6) über die  $3 \cdot (2J_i + 1)$  verschiedenen Spinorientierungen von

\* Diese Voraussetzungen werden zum Schluß noch leicht abgeschwächt werden.

\*\* Vgl. TOBOCMAN [9].

Anfangskern und Deuteron zu mitteln und die Wirkungsquerschnitte für alle möglichen  $\mu_f, \mu_p$  zu addieren. Man erhält so

$$\sigma(t_p) = \frac{m_p m_d}{(2\pi)^2 \cdot \hbar^4} \cdot \frac{\hbar_p}{k_d} \cdot \frac{1}{3(2J_i + 1)} \cdot A^2, \quad (7)$$

wo

$$A^2 = \sum_{\substack{\mu_p, \mu_d \\ \mu_i, \mu_f}} |\langle \psi_f^{\mu_f} \psi_p^{\mu_p} | V_{np} | \psi_i^{\mu_i} \psi_d^{\mu_d} \rangle|^2.$$

$A^2$  soll nun mit Hilfe von Projektionsoperatoren auf eine neue Gestalt gebracht werden.

### 3. Das Rechnen mit Projektionsoperatoren

Im folgenden seien ganz kurz einige fundamentale Tatsachen und Rechenregeln zusammengestellt, die im Anhang noch an Beispielen erläutert werden\*.

1. Jedem orthogonalen, normierten Funktionensystem  $f_1(x), \dots, f_m(x)$ \*\* kann ein Projektionsoperator

$$F(x, x') = \sum_{k=1}^m |f_k(x)\rangle \langle f_k(x')| \quad (8)$$

zugeordnet werden. Für jede zu  $f_1(x) \dots f_m(x)$  orthogonale Funktion  $g(x)$  gilt

$$F \cdot g = \sum_{k=1}^m |f_k(x)\rangle \langle f_k(x')| g(x') = 0. \quad (9)$$

Jede Linearkombination der  $f_1(x) \dots f_m(x)$  wird reproduziert:

$$F \cdot \sum_{j=1}^m \alpha_j f_j = \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m |f_k(x)\rangle \langle f_k(x')| \alpha_j f_j(x') = \sum_{j=1}^m \alpha_j f_j(x). \quad (10)$$

Projektionsoperatoren sind daher idempotente\*\*\*, HERMITESCHE Operatoren.

2. Wenn die Funktionen  $f_1(x) \dots f_m(x)$  den Raum einer (nicht notwendig irreduziblen) Darstellung einer Gruppe  $\mathfrak{G}$  von Transformationen der Variablen  $x$  (im allgemeinen ist  $\mathfrak{G}$  die 3-dimensionale Drehungsgruppe) aufspannen, so ist  $F(x, x')$  das Einselement dieser Darstellung von  $\mathfrak{G}$  und als solches invariant gegen alle Transformationen von  $\mathfrak{G}$ .

\* Vgl. auch J. v. NEUMANN [7].

\*\*  $x$  steht für irgendwelche kontinuierliche oder diskrete Variablen.

\*\*\* Eine Größe  $a$  heißt idempotent, wenn  $a^2 = a$ .

3. Von größter Wichtigkeit für die beabsichtigten Anwendungen ist die Möglichkeit einer Spurbildung oder Verjüngung. Diese ist definiert durch

$$\text{Sp}_x \{F(x, x')\} = \sum_{x, x'} F(x, x') \delta_{xx'} \quad (11)$$

im Falle diskreter Variabler und durch

$$\text{Sp}_x F\{(x, x')\} = \int dx dx' F(x, x') \delta(x - x') \quad (12)$$

im Falle kontinuierlicher Variabler\*. Die Spur eines Projektionsoperators ist ersichtlich die Dimensionszahl des zugehörigen Funktionenraumes. Wenn der Projektionsoperator von mehreren Variablen abhängt ( $F(x, y, \dots, x', y', \dots)$ ), kann man ihn hinsichtlich eines Teils dieser Variablen verjüngen und man erhält, sofern das unter 2. gesagte zutrifft und der Prozeß der Verjüngung unter der betrachteten Gruppe  $\mathfrak{G}$  invariant ist, wieder einen Projektionsoperator oder ein Vielfaches eines solchen. Der zugehörige Raum wird von Funktionen aufgespannt, die von den noch übrigen Variablen abhängen.

4. In vielen Fällen kann ein Projektionsoperator zerlegt werden in einen Anteil, der von einfacheren Projektionsoperatoren abhängt, und einen anderen, komplizierteren Anteil, dessen Spur verschwindet und der zum Wirkungsquerschnitt meist nichts beiträgt. Hierfür zwei Beispiele:

a) Für das direkte Produkt zweier irreduzibler Darstellungen der Drehungsgruppe gilt nach dem Satz von CLEBSCH und GORDAN

$$\mathfrak{D}_{2j_1+1}^{(1)} \times \mathfrak{D}_{2j_2+1}^{(2)} = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \mathfrak{D}_{2J+1} \quad (13)$$

und eine entsprechende Gleichung für die zu den einzelnen Darstellungsräumen gehörigen Projektionsoperatoren  $D_{iJ}^{(1)}(x, x')$ ,  $D_{j_2}^{(2)}(y, y')$ ,  $D_J(x, y, x', y')$ .  $D_J$  läßt sich folgendermaßen zerlegen:

$$D_J = \frac{2J+1}{(2j_1+1)(2j_2+1)} D_{j_1}^{(1)} \times D_{j_2}^{(2)} + \text{spurfreier Anteil.} \quad (14)$$

Führt man nämlich in  $D_J$  eine Verjüngung bezüglich  $y$  durch (dies ist ein invarianter Prozeß!), so muß das Ergebnis eine Invariante des Darstellungsraumes 1 und wegen der Irreduzibilität von  $\mathfrak{D}_{2j_1+1}^{(1)}$  ein Vielfaches von  $D_{j_1}^{(1)}$  sein.

$$\text{Sp}_y \{D_J(x, y, x', y')\} = a_J D_{j_1}^{(1)}(x, x') = \frac{2J+1}{2j_1+1} \cdot D_{j_1}^{(1)}(x, x'). \quad (15)$$

\* Diese Bildung ist immer dann sinnvoll, wenn  $F(x, x')$  aus einem endlichen Funktionensystem  $f_1(x), \dots, f_m(x)$  aufgebaut ist.

(Den Wert des Faktors  $a_J$  findet man leicht durch weitere Verjüngung bezüglich  $x$ .) Der zweite Anteil in (14) verschwindet bereits bei der Verjüngung bezüglich einer der beiden Variablen  $x, y$ .

b) Wenn die orthogonalen, normierten Funktionensysteme  $f_1(x) \dots f_m(x)$  und  $g_{11}(x) \dots g_{1m}(x), g_{21}(x) \dots g_{2m}(x), \dots$  durch

$$f_m(x) = \sum_q a_q g_{qm}(x) \quad (16)$$

miteinander verbunden sind, dann besteht zwischen den Projektionsoperatoren

$$F(x, x') = \sum_{k=1}^m \langle f_k(x) | \langle f_k(x') \rangle \quad G_q(x, x') = \sum_{k=1}^m \langle g_{qk}(x) | \langle g_{qk}(x') \rangle \quad (17)$$

der Zusammenhang

$$F(x, x') = \sum_q |a_q|^2 G_q(x, x') + \text{spurfreier Anteil}, \quad (18)$$

insbesondere gilt

$$F \cdot G_q = |a_q|^2 G_q + \text{spurfreier Anteil}. \quad (19)$$

#### 4. Berechnung des STRIPPING-Wirkungsquerschnitts

In (7) führen wir zunächst Projektionsoperatoren  $\Psi = \sum_{\mu} \psi^{\mu} \langle \psi^{\mu}$  ein und erhalten

$$A^2 = \text{Sp}_{\xi, r_n, r_p, v_n, v_p} \{ (\Psi_f \times \Psi_p) V_{np} (\Psi_i \times \Psi_d) V_{np} \}. \quad (20)$$

Das Neutron wird nach unserer Voraussetzung mit dem Drehimpuls  $j$  in eine noch nicht abgeschlossene Schale des Anfangskerns eingefangen und trägt so zum Aufbau einer Konfiguration  $j^n$  bei. Entwickeln wir  $\Psi_f$  mit Hilfe der „coefficients of fractional parentage“ [4], [6] nach den Konfigurationen des Anfangskerns, so ist

$$\psi_f^{\mu_f}(\xi, r_n, v_n) = \sum_q \langle j^{n-1}, J_q, \alpha_q, j | j^n, J_f, \alpha_f \rangle \tilde{\psi}_{qj}^{\mu_f}(\xi, r_n, v_n), \quad (21)$$

wo  $\alpha$  eine zur Unterscheidung der einzelnen Konfigurationen geeignete Quantenzahl ist und  $\tilde{\psi}_{qj}^{\mu_f}$  aus der durch  $J_q, \alpha_q$  gekennzeichneten Wellenfunktion  $\psi_q(\xi)$  durch vektorielle Ankopplung des Neutrons zum Gesamtdrehimpuls  $J_f$  entsteht. (21) ist von der Form (16). Tragen wir (18) in (20) ein, so stammt der einzige, bei Spurbildung bezüglich  $\xi$  nicht verschwindende Beitrag von dem Glied mit  $q=i$ . Daher ist

$$A^2 = | \langle j^{n-1}, J_i, \alpha_i, j | j^n, J_f, \alpha_f \rangle |^2 \cdot \text{Sp}_{\xi, r_n, r_p, v_n, v_p} \{ (\tilde{\Psi}_{ij} \times \Psi_p) V_{np} \Psi_d V_{np} \}. \quad (22)$$

Auf  $\tilde{\Psi}_{ij}$  ist (14) anwendbar. Spurbildung bezüglich  $\xi$  macht aus (22)

$$A^2 = | \langle j^{n-1}, j | j^n \rangle |^2 \cdot \frac{2J_f + 1}{2j + 1} \cdot \text{Sp}_{r_n, r_p, v_n, v_p} \{ (\Psi_f \times \Psi_p) V_{np} \Psi_d V_{np} \}. \quad (23)$$



$\Psi_j$  ist bis auf den Radialanteil durch (44) gegeben\*. Als nächstes machen wir für  $V_{np}$  den Ansatz

$$V_{np} = V_1(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_p|) + V_2(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_p|)(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2). \quad (24)$$

Vermöge (47) gilt dann mit  $V_t = V_1 + V_2$

$$V_{np} \Psi_d V_{np} = (V_1 + V_2) \Psi_d (V_1 + V_2) = V_t \Psi_d V_t. \quad (25)$$

Setzen wir  $\Phi_p = \varphi_p \rangle \langle \varphi_p$  und  $\Phi_d = \varphi_d \rangle \langle \varphi_d$  (vgl. (4) und (5)), so liefert die Verjüngung von  $A^2$  bezüglich  $\nu_p$  wegen (43), (47) und (25)

$$A^2 = |\langle j^{n-1}, j | \rangle \langle j^n \rangle|^2 \cdot \frac{2J_f + 1}{2j + 1} \cdot \frac{3}{2} \cdot \text{Sp}_{\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_p, \nu_n} \{ (\Psi_j \times \Phi_p) V_t (\Phi_d \times D_{\frac{1}{2}}^{(n)}) V_t \} \quad (26)$$

und die Spurbildung bezüglich  $\nu_n$  ergibt nach (43) und (44)

$$A^2 = |\langle j^{n-1}, j | \rangle \langle j^n \rangle|^2 \cdot \frac{2J_f + 1}{2j + 1} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{2j + 1}{2l + 1} \text{Sp}_{\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_p} \{ (\Phi_n \times \Phi_p) V_t \Phi_d V_t \}. \quad (27)$$

Der hierin auftretende Operator  $\Phi_n$  enthält die radiale Wellenfunktion des eingefangenen Neutrons und den Projektionsoperator (42)

$$\Phi_n = g_{j,l}(\mathbf{r}_n) g_{j,l}(\mathbf{r}'_n) \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_l^0 \left( \frac{\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}'_n}{r_n r'_n} \right). \quad (28)$$

Aus dem letzten in (27) auftretenden Term läßt sich nach [5] mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung für  $\chi(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_p|)$ \*\*

$$\left( -\frac{\hbar^2}{m_p} \Delta_{\mathbf{r}} + V_t(|\mathbf{r}|) - \varepsilon \right) \chi(|\mathbf{r}|) = 0 \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_n \quad (29)$$

das Potential  $V_t$  und der Faktor

$$[G(\frac{1}{2} \mathbf{I}_d - \mathbf{I}_p)]^2 = \left| \int d\mathbf{r} \chi(|\mathbf{r}|) \cdot e^{i(\frac{1}{2} \mathbf{I}_d - \mathbf{I}_p) \mathbf{r}} \right|^2 \quad (30)$$

eliminieren, und mit Hilfe des Energiesatzes (31) folgt (32):

$$E_f + \frac{\hbar^2 k_p^2}{2m_p} = E_i + \varepsilon + \frac{\hbar^2 k_d^2}{4m_p}, \quad (31)$$

$$\left. \begin{aligned} & \text{Sp}_{\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_p} \{ (\Phi_n \times \Phi_p) V_t \Phi_d V_t \} = [G(\frac{1}{2} \mathbf{I}_d - \mathbf{I}_p)]^2 \times \\ & \times \left[ (E_f - E_i) - \frac{\hbar^2}{2m_p} (\mathbf{I}_d - \mathbf{I}_p)^2 \right]^2 \cdot \text{Sp}_{\mathbf{r}_n} \{ \Phi_n \cdot e^{i(\mathbf{I}_d - \mathbf{I}_p)(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)} \}. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

\* Die explizite Kenntnis von (44) ist jedoch für das folgende nicht erforderlich, da alle weiteren Schlüsse durch die Anwendung von (14) und (15) durchgeführt werden können. Auf einen Beweis von (44) wurde daher auch verzichtet.

\*\* Hier wurde  $m_d = 2m_p = 2m_n$  angenommen.

Die Berechnung des letzten Terms in (32) erfolgt unter Benutzung des Projektionsoperators (42)

$$\left. \int \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_l^0 \left( \frac{\mathbf{r}_n \mathbf{r}'_n}{r_n r'_n} \right) e^{-i(\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p) \cdot \mathbf{r}'_n} d\omega'_n \right\} \quad (33)$$

$$= (i)^{-l} \sqrt{4\pi(2l+1)} Y_l^0(\Theta_n) j_l(|\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p| r'_n), \quad \left. \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} & \text{Sp}_{\mathbf{r}_n} \{ \Phi_n \cdot e^{i(\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p) \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)} \} \\ & = 4\pi(2l+1) \left| \int g_{j,l}(r_n) \cdot j_l(|\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p| r_n) \cdot r_n^2 dr_n \right|^2, \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

oder aber man benutzt den von GERJUOV [5] angegebenen Trick zur Vermeidung des Integrals über die im wesentlichen unbekannte Radialfunktion  $g_{j,l}(r_n)$  und erhält

$$\left. \begin{aligned} & \left( E_f - E_i - \frac{\hbar^2}{2m_p} (\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p)^2 \right) \cdot \text{Sp}_{\mathbf{r}_n} \{ \Phi_n \cdot e^{i(\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p) \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)} \} \\ & = \frac{4\pi(2l+1)\hbar^4}{4m_p^2} \cdot r_0^4 [G(\tfrac{1}{2} \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p)]^2 \times \\ & \quad \times \left( j_l(|\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p| r_n) \cdot \frac{\partial}{\partial r_n} g_{j,l}(r_n) - g_{j,l}(r_n) \cdot \frac{\partial}{\partial r_n} j_l(|\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p| r_n) \right)_{r_n=r_0}^2. \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Darin ist  $r_0$  die Reichweite des Neutronenpotentials  $V_{in}$ .

Als endgültige Formel für den Wirkungsquerschnitt einer  $(d, p)$ -Reaktion erhalten wir aus (7), (27), (32) und (34)\*

$$\left. \begin{aligned} \sigma(\mathbf{k}_p) &= \frac{m_p \cdot m_d}{2\pi \hbar^4} \cdot \frac{\hbar_p}{k_d} \cdot \frac{2J_f + 1}{2J_i + 1} |\langle j^{n-1}, J_i, \alpha_i, j \rangle j^n, J_f, \alpha_f \rangle|^2 \times \\ & \quad \times G^2(\tfrac{1}{2} \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p) \cdot \left[ E_f - E_i - \frac{\hbar^2}{2m_p} (\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p)^2 \right]^2 \times \\ & \quad \times \left| \int g_{j,l}(r_n) j_l(|\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p| r_n) r_n^2 dr_n \right|^2, \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

oder mit Hilfe von (35)

$$\left. \begin{aligned} \sigma(\mathbf{k}_p) &= \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\hbar_p}{k_d} \cdot \frac{2J_f + 1}{2J_i + 1} \cdot r_0^4 |\langle j^{n-1}, J_i, \alpha_i, j \rangle j^n, J_f, \alpha_f \rangle|^2 \cdot G^2(\tfrac{1}{2} \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p) \times \\ & \quad \times \left[ j_l(|\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p| r_n) \cdot \frac{\partial}{\partial r_n} g_{j,l}(r_n) - g_{j,l}(r_n) \cdot \frac{\partial}{\partial r_n} j_l(|\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_p| r_n) \right]_{r_n=r_0}^2 \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Dieses Ergebnis läßt sich noch verallgemeinern für den (allerdings nur bei leichten Kernen auftretenden) Fall, daß im Anfangs- und im Endkern alle außerhalb abgeschlossener Schalen befindlichen Nukleonen zu demselben Einteilchenniveau gehören (gleiches  $j$  und gleiche Hauptquantenzahl). Für alle an der Reaktion beteiligten Nukleonen werden Isotopenspin-Variable eingeführt, und für jeden der auftretenden Kerne ist der Gesamtisotopenspin ( $T_f, T_p, T_i, T_d$ ) eine gute Quantenzahl. In (7) tritt eine weitere Summation auf, da man experimentell nicht unterscheidet, welcher der beiden Bestandteile des Deuterons bei dem Stripingprozeß als Neutron eingefangen wird. Aus den Isotopenspin-

\* Eine ähnliche Formel bildet den Ausgangspunkt von DAITCH und FRENCH [3].

funktionen werden wiederum Projektionsoperatoren gebildet, insbesondere für das Deuteron (Singulettfunktion)

$$T_d = \frac{1}{2} (1 - (\vec{\tau}_1 \cdot \vec{\tau}_2)) \quad (38)$$

sowie für Endkern und Proton

$$T_{f,p} = |C_{Ti, \frac{1}{2}}(T_f, M_f; M_i, -\frac{1}{2})|^2 \cdot T_i \cdot \frac{1}{2} (1 - \tau_{1x} \cdot \tau_{2z}). \quad (39)$$

Zu (24) ist noch ein Ausdruck der Form

$$V'_{np} = (V'_1 (|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_p|) + V'_2 (|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_p|) (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2)) (\vec{\tau}_1 \cdot \vec{\tau}_2) \quad (40)$$

zu addieren. Die in derselben Weise wie oben durchgeführte Rechnung zeigt, daß in (37)  $|\langle j^{n-1}, j | j^{n-1} \rangle|^2$  zu ersetzen ist durch (vgl. [4], [6])

$$\left. \begin{aligned} & \frac{N_i}{N_f} \cdot |\langle \frac{1}{2}^{n-1}, T_i, \frac{1}{2} | \frac{1}{2}^n, T_f \rangle|^2 \times \\ & \times |\langle j^{n-1}, T_i, J_i, \alpha_i, j | j^n, T_f, J_f, \alpha_f \rangle|^2 \cdot |C_{Ti, \frac{1}{2}}(T_f, M_f; M_i, -\frac{1}{2})|^2. \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Der zweite und dritte Faktor sind die coefficients of fractional parentage für die Funktionen des isotopen Spins bzw. Drehimpulses.  $N_i$  bzw.  $N_f$  sind die Dimensionen der durch  $n-1$  und  $T_i$  bzw.  $n$  und  $T_f$  bestimmten Darstellungen der unitären Gruppe  $U(2j+1)$  eines  $(2j+1)$  dimensionalen Raumes [6], [4]. Der CLEBSCH-GORDAN-Koeffizient rührt von der Ankopplung des Isotopenspins des Neutrons an den des Anfangskerns zu einem gesamten Isotopenspin  $T_f$  her. Sein numerischer Wert kommt übrigens durch einen etwas allgemeineren Ansatz als (39) ganz von selbst aus der Rechnung heraus.

Herrn Dr. B. STECH danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und einige wertvolle Diskussionen, der Studienstiftung des Deutschen Volkes für finanzielle Unterstützung.

### Anhang zu § 3

*Ad 1. und 2.* Ist  $\mathcal{G}$  die dreidimensionale Drehungsgruppe, so spannen die Kugelfunktionen  $Y_l^m(\mathbf{r}_0)$  ( $|\mathbf{r}_0| = 1$ ) den Raum einer irreduziblen Darstellung  $\mathfrak{D}_{2l+1}$  ( $2l+1$  ungerade) auf. Der zu diesem Darstellungsraum gehörige Projektionsoperator

$$D_l(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0) = \sum_{m=-l}^{+l} Y_l^m(\mathbf{r}_0) \langle Y_l^m(\mathbf{r}'_0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_l^0(\mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{r}'_0) \quad (42)$$

ist ersichtlich nur von dem Winkel zwischen  $\mathbf{r}_0$  und  $\mathbf{r}'_0$ , d.i. von einer Invariante der betrachteten Gruppe abhängig.

Auch in dem Falle einer irreduziblen Darstellung  $\mathfrak{D}_{2j+1}$  ( $2j+1$  gerade) läßt sich die Invarianz direkt sehen. Im einfachsten Falle (Teilchen von Spin  $j = \frac{1}{2}$ ) ist

$$D_{\frac{1}{2}} = \sum_{\mu=-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} s_{\frac{1}{2}}^{\mu} \langle s_{\frac{1}{2}}^{\mu} = \frac{1}{2} \vec{\sigma}^2. \quad (43)$$

Im allgemeinen Falle kann man als Basisvektoren des zugehörigen Darstellungsraumes die  $2j+1$  möglichen Winkelanteile der Wellenfunktion eines Teilchens vom Spin  $\frac{1}{2}$ , Bahndrehimpuls  $l$  und Gesamtdrehimpuls  $j = l \pm \frac{1}{2}$  wählen, welche

Eigenfunktionen von  $J_z = \mathcal{Q}_z + \frac{1}{2} \sigma_z$  sind. Je nach der Zusammensetzung von  $j = l \pm \frac{1}{2}$  ist der zugehörige Projektionsoperator\*

$$D_j(\mathbf{r}_0, \nu, \mathbf{r}'_0, \nu') = \frac{1}{2l+1} \left( (j + \frac{1}{2}) \cdot \frac{1}{3} \vec{\sigma}^2 \pm (\vec{\sigma} \cdot \mathcal{Q}) \right) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_l^0(\mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{r}'_0). \quad (44)$$

Der zu den Triplettspinfunktionen  $s_d^{\mu d}$  gehörige Projektionsoperator  $S_d$  muß aus Invarianzgründen die Form

$$S_d = \sum_{\mu d} s_d^{\mu d} \langle s_d^{\mu d} = a \cdot \mathbf{1} + b (\vec{\sigma}_n \cdot \vec{\sigma}_p) \rangle \quad (45)$$

haben. ( $\mathbf{1} = D_{\frac{1}{2}}^{(p)} \times D_{\frac{1}{2}}^{(n)}$  ist der Einheitsoperator im vereinigten Spinraum der beiden Teilchen.) Aus den weiteren Gleichungen

$$S_d \cdot S_d = S_d \quad (\frac{1}{2} \vec{\sigma}_n + \frac{1}{2} \vec{\sigma}_p)^2 S_d = 1(1+1) S_d \quad (46)$$

erhält man

$$S_d = \frac{1}{4} (3 \cdot \mathbf{1} + (\vec{\sigma}_n \cdot \vec{\sigma}_p)). \quad (47)$$

Daraus entnimmt man sofort den Projektionsoperator für den Singulettzustand

$$S_s = \frac{1}{4} (1 - (\vec{\sigma}_n \cdot \vec{\sigma}_p)). \quad (48)$$

Ad. 4. Die in (44), (47) und (48) enthaltenen Anteile mit einer nichtverschwindenden Spur sind

$$\frac{2j+1}{2(2l+1)} \cdot Y_l^0(\mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{r}'_0) \times \frac{1}{3} \vec{\sigma}^2 \quad (49)$$

und

$$\frac{3}{2 \cdot 2} \cdot \mathbf{1} = \frac{3}{2 \cdot 2} \cdot D_{\frac{1}{2}}^{(p)} \times D_{\frac{1}{2}}^{(n)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{2 \cdot 2} \cdot \mathbf{1} = \frac{1}{2 \cdot 2} \cdot D_{\frac{1}{2}}^{(p)} \times D_{\frac{1}{2}}^{(n)}. \quad (50)$$

Eine Anwendung von Formel (15) auf (44), (47), (48) liefert

$$\text{Sp}_{\nu} \{D_j\} = \frac{2j+1}{2l+1} \cdot D_l(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}'_0) = \frac{2j+1}{2l+1} \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_l^0(\mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{r}'_0), \quad (51)$$

$$\text{Sp}_{\nu_p} \{S_d\} = \frac{2 \cdot 1 + 1}{2 \cdot \frac{1}{2} + 1} \cdot D_{\frac{1}{2}}^{(n)} = \frac{3}{2} \cdot D_{\frac{1}{2}}^{(n)}, \quad (52)$$

$$\text{Sp}_{\nu_p} \{S_s\} = \frac{2 \cdot 0 + 1}{2 \cdot \frac{1}{2} + 1} \cdot D_{\frac{1}{2}}^{(n)} = \frac{1}{2} D_{\frac{1}{2}}^{(n)}. \quad (53)$$

## Literatur

- [1] BHATIA, A. B. u. Mitarb.: Phil. Mag. **43**, 485 (1952). — [2] BUTLER, S. T.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **203**, 559 (1951). — [3] DAITCH, P. B., and J. B. FRENCH: Phys. Rev. **87**, 900 (1952). — [4] EDMONDS, A. R., and B. H. FLOWERS: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **212**, 248 (1952); **214**, 515 (1952). — [5] GERJUOV, E.: Phys. Rev. **91**, 645 (1953). — [6] JAHN, H. A., and H. VAN WIERINGEN: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **209**, 502 (1951). — [7] NEUMANN, J. V.: Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik. Berlin 1932. — [8] STECH, B.: Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten mit Hilfe von Projektionsoperatoren. Soll erscheinen in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften. — [9] TOBOCMAN, W.: Phys. Rev. **94**, 1655 (1954).

\* Vgl. [8] und auch Fußnote \*, S. 173.

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Bonn

## Bestimmung spektraler Strukturen durch Messung des Interferenzkontrastes\*

Von

W. WEIZEL und G. MEISTER

Mit 15 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Oktober 1955)

Es wird ein interferometrisches Verfahren zur Spektralanalyse beschrieben, bei welchem die spektrale Zusammensetzung des Lichtes durch Messung des Interferenzkontrastes in Abhängigkeit von der Gangdifferenz ermittelt wird. Die Theorie des Verfahrens wird entwickelt und eine ausgeführte Meßapparatur beschrieben, welche den Interferenzkontrast automatisch registriert. Eine Anzahl Meßkurven von Bogen-Spektrallinien wird diskutiert und ausgedeutet.

Das Verfahren erreicht bei Linien großer Intensität ein sehr hohes Auflösungsvermögen. Es eignet sich besonders zur Untersuchung von Einzellinien und eng benachbarten Liniendoublets. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung von Intensitätsverhältnissen und die Ermittlung der Linienform, falls diese symmetrisch ist.

Die üblichen Verfahren zur Spektralanalyse des Lichtes beruhen darauf, daß mit Hilfe von Prismen- oder Interferenzanordnungen Licht verschiedener Wellenlänge räumlich getrennt und Licht gleicher Wellenlänge an bestimmten Stellen konzentriert wird. Es gibt jedoch einen zweiten, ganz andersartigen Weg, sehr weitgehende Informationen über die Intensitätsverteilung in sehr engen Frequenzintervallen zu erhalten, nämlich die Ausmessung des Kontrasts eines Interferenzbildes in Abhängigkeit von der Gangdifferenz der interferierenden Bündel. Diese Möglichkeit ist seit langem bekannt und Versuche in dieser Richtung wurden in der Vergangenheit mehrfach, zuerst von A. A. MICHELSON [7], später von P. P. KOCH [4] und neuerdings von R. HERRMANN [2] gemacht. Bei diesen Messungen wurde die Interferenzkontrastfunktion visuell oder photographisch bei verschiedenen Gangdifferenzen punktweise „abgetastet“. Auf diese Weise können jedoch die theoretischen Möglichkeiten des Verfahrens nicht ausgeschöpft werden und es wurde nunmehr versucht, durch Verwendung neuerer experimenteller Hilfsmittel die Methode zu vervollkommen.

Die Größe des Interferenzkontrasts, d.h. der Intensitätsunterschied in den Maxima und Minima des Interferenzfeldes, ist von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes und der Gangdifferenz der interferierenden Bündel abhängig. Die Beziehungen, die zwischen der spek-

\* Herrn Prof. F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.



tralen Intensitätsverteilung des Lichtes und dem Verlauf des Interferenzkontrastes bestehen und die in der folgenden Untersuchung hergeleitet werden, zeigen, daß die Ausmessung des Interferenzkontrasts eine Möglichkeit bietet, besonders die Form von symmetrischen Einzel-  
linien und den Abstand eng benachbarter Dubletts mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Andererseits wird sich zeigen, daß nur relativ

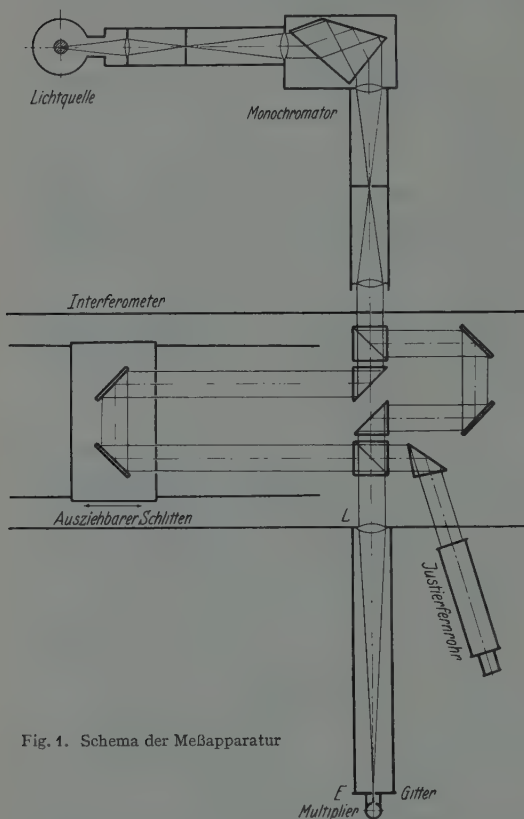


Fig. 1. Schema der Meßapparatur

einfache Intensitätsverteilungen analysiert werden können, so daß eine hinreichende Vorzerlegung des Lichtes erforderlich ist und das Verfahren seiner Natur nach in die Gruppe der hochauflösenden Spektralapparate mit engem Dispersionsgebiet gehört.

Die Versuchsanordnung, die an anderer Stelle eingehender beschrieben werden soll, ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Das durch einen Monochromator vorzerlegte Licht tritt als paralleles Bündel in ein Interferometer von MICHELSON'schem Typ, dessen Gangdifferenz durch Motorantrieb stetig verändert werden kann. Eine Dejustierung des Interferometers während des Auszugs wird durch Verwen-

dung von Zentralspiegeln (statt Winkelspiegeln, wie in Fig. 1 gezeichnet), verhindert. Das Objektiv  $L$  erzeugt in seiner Brennebene  $E$  Interferenzen gleicher Neigung, die aus den bekannten HÄIDINGERSchen Ringen bestehen, deren Zentrum am Interferometer innerhalb gewisser Grenzen beliebig relativ zur optischen Achse verschoben werden kann. Zur Messung des Interferenzkontrasts wird in der Interferenzebene ein transparentes Strichgitter angebracht, und der Abstand der Interferenzstreifen so eingestellt, daß er gleich dem Strichabstand des Gitters wird. Das Gitter wird parallel zu den Interferenzstreifen ausgerichtet, welche

beim Ausziehen des Interferometers über das Gitter wandern und in diesem in rascher Folge Helligkeit und Dunkelheit erzeugen. Die Schwankungsamplitude des durch das Gitter tretenden Lichtstroms wird durch einen Photomultiplier gemessen und durch einen lichtelektrischen Schreiber als Registrierkurve gegen die Gangdifferenz aufgezeichnet.

Die Hauptschwierigkeit des Verfahrens ist die sehr geringe Intensität, die dem Multiplier zur Verfügung steht. Die untere Grenze für die meßbare Kontrastamplitude ist durch das Signal-Rauschverhältnis der Registrierapparatur festgelegt. Die statistischen Schwankungen begrenzen das Auflösungsvermögen des Verfahrens, welches davon abhängt, bis zu welchen Gangdifferenzen der abnehmende Interferenzkontrast gemessen werden kann. Das Auflösungsvermögen, ist deshalb um so höher, je größer die Intensität der zu untersuchenden Linien ist.

### 1. Theorie des Interferenzkontrasts

Wir betrachten einen Spektralbereich in der Umgebung einer Frequenz  $\nu_0$  und führen  $u = \nu/\nu_0$  als ein dimensionsloses Frequenzmaß ein. Dann kann die Feldstärke  $\mathfrak{E}$  eines Lichtwellenzuges durch das FOURIER-Integral

$$\mathfrak{E}(\vartheta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{U}(u) e^{2\pi i u \vartheta} du \quad (1.1)$$

dargestellt werden, wobei  $\vartheta = \nu_0(t - r/c)$  ein dimensionsloses (retardiertes) Zeitmaß ist. Die zugehörige spektrale Intensitätsverteilung ist dann

$$I(u) = \varepsilon_0 c \mathfrak{U}^*(u) \mathfrak{U}(u) \quad (1.2)$$

und das Integral

$$S = \varepsilon_0 c \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{E}^*(\vartheta) \mathfrak{E}(\vartheta) d\vartheta = \int_{-\infty}^{+\infty} I(u) du \quad (1.3)$$

stellt den zeitlichen Mittelwert des Betrages des POYNTINGSchen Vektors des Wellenzuges dar.

Ein Wellenzug, der mit der Feldstärke  $\mathfrak{E}_0(\vartheta')$  in das Interferometer eintritt, wird an den halbdurchlässigen Flächen in zwei Teilwellenzüge aufgespalten, die dann mit dem Gangunterschied  $\tau = \frac{\nu_0 x}{c} = \frac{x}{\lambda_0}$  wieder kohärent überlagert werden, so daß am Ausgang des Interferometers die Feldstärke

$$\mathfrak{E}_1(\vartheta, \tau) = a \mathfrak{E}_0(\vartheta) + b \mathfrak{E}_0(\vartheta + \tau) \quad (1.4)$$

austritt.  $a$  und  $b$  sind Konstanten, die von den Eigenschaften der halbdurchlässigen Flächen des Interferometers abhängen.

Bezeichnen wir mit  $S_0$  den Betrag des POYNTINGSchen Vektors am Eingang und mit  $S_1$  den am Ausgang des Interferometers, so ergibt sich

$$S_1 = \frac{c_1}{2} S_0 (1 + c_2 F(\tau)) \quad (1.5)$$

mit

$$F(\tau) = \frac{1}{S_0} \int_{-\infty}^{+\infty} I(u) \cos(2\pi u \tau) du \quad (1.6)$$

$c_1$  und  $c_2$  sind Konstanten, die sich aus den Größen  $a$  und  $b$  der Gl. (1.4) zusammensetzen.  $c_2$  ist stets  $\leq 1$  und hat seinen Maximalwert  $c_2 = 1$ , wenn beide Trennflächen des Interferometers genau halbdurchlässig sind.

Der Betrag des POYNTINGSchen Vektors am Ausgang des Interferometers setzt sich also additiv zusammen aus einem konstanten Anteil  $\frac{1}{2}c_1 S_0$  und einer Funktion  $F$  der Gangdifferenz, die die Interferenzeffekte darstellt und die wir deshalb als „Interferenzfunktion“ bezeichnen wollen.  $F(\tau)$  ist dimensionslos und so definiert, daß die Funktion in ihren Werten durch  $\pm 1$  beschränkt ist.

Zur Formel (1.6) existiert eine eindeutige Umkehrung

$$I(u) + I(-u) = 4 S_0 \int_0^{\infty} F(\tau) \cos(2\pi u \tau) d\tau \quad (1.7)$$

aus der bei Kenntnis von  $F(\tau)$  die Spektralverteilung berechnet werden kann.

In vielen Fällen ist eine vorgegebene spektrale Intensitätsverteilung als die Überlagerung von Emissionen mit verschiedener Frequenz darstellbar. Liegen die Frequenzen der verschiedenen Emissionen dicht, so kann man das Spektrum in der Form

$$I(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\eta) I_\eta(u) d\eta \quad (1.8)$$

mit  $\eta = \nu_1/\nu_0$  darstellen. Hierbei bedeutet  $I_\eta(u)$  die Spektralverteilung der Emission mit der Frequenz  $\nu_1 = \nu_0 \cdot \eta$  und  $\Phi$  ist eine auf den Wert 1 normierte Gewichtsfunktion, die die relative Häufigkeit der Emissionen angibt.

Setzt man

$$F_1(\tau, \eta) = \frac{1}{S_0} \int_{-\infty}^{+\infty} I_\eta(u) \cos(2\pi u \tau) du, \quad (1.9)$$

so gilt für die Interferenzfunktion, die der gesamten Spektralverteilung zugeordnet ist,

$$F(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\eta) F_1(\tau, \eta) d\eta. \quad (1.10)$$

Besteht die Spektralverteilung jedoch aus diskreten Linien, so ist die Darstellung

$$I(u) = \sum_k I_k(u) \quad (1.11)$$

zweckmäßiger, wobei  $I_k(u)$  die Form der  $k$ -ten Einzellinie ist. Setzt man hier

$$F_k(\tau) = \frac{1}{S_{0k}} \int_{-\infty}^{+\infty} I_k(u) \cos(2\pi u \tau) du \quad (1.12)$$

und führt man mit

$$a_{k0} = \frac{S_{0k}}{\sum_k S_{0k}} \quad (1.13)$$

die relative Gesamtintensität der  $k$ -ten Linie ein, so ergibt sich

$$F(\tau) = \sum_k a_{k0} F_k(\tau). \quad (1.14)$$

Durch die Substitution  $\xi = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = u - 1$  kann die Interferenzfunktion in die Form

$$F(\tau) = \varphi(\tau) \cos\{2\pi(\tau + \beta(\tau))\} \quad (1.15)$$

gebracht werden, wobei

$$\varphi(\tau) = \sqrt{\varphi_s^2(\tau) + \varphi_a^2(\tau)}, \quad (1.16)$$

$$\varphi_s(\tau) = \frac{1}{S_0} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\xi) \cos(2\pi\xi\tau) d\xi, \quad (1.17)$$

$$\varphi_a(\tau) = \frac{1}{S_0} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\xi) \sin(2\pi\xi\tau) d\xi \quad (1.18)$$

und

$$2\pi\beta(\tau) = \arctg \frac{\varphi_a(\tau)}{\varphi_s(\tau)} \quad (1.19)$$

bedeuten.

Ist  $I(\xi)$  nur in einem gegen  $\nu_0$  kleinen Frequenzbereich von Null verschieden, was z.B. durch Vorzerlegung des Lichtes mit einem Monochromator erreicht wird, so sind  $\varphi(\tau)$  und  $\beta(\tau)$  nur langsam veränderliche Funktionen von  $\tau$ . Wird die Gangdifferenz des Interferometers mit der Geschwindigkeit  $v_0$  verändert, so ist  $\tau = \frac{v_0}{c} \nu_0 t = \frac{v_0}{\lambda_0} t$  und (1.15) stellt eine modulierte Schwingung der Frequenz  $f = \nu_0/\lambda_0$  dar. Diese Schwingung, die dadurch entsteht, daß die Interferenzstreifen beim Ausziehen des Interferometers über den betrachteten Punkt des Interferenzfeldes hinwegwandern, ist im allgemeinen nicht exakt harmonisch, da  $\alpha(\tau) = \tau + \beta(\tau)$  nicht notwendig eine lineare Funktion von  $\tau$  ist.

Die Modulationsfunktion  $\varphi(\tau)$ , die den eigentlichen Interferenzkontrast darstellt und die wir im folgenden als „Kontrastfunktion“ bezeichnen, ist nach Gl. (1.16) die geometrische Summe der beiden Anteile  $\varphi_s(\tau)$  und  $\varphi_a(\tau)$ , die dem geraden bzw. ungeraden Anteil der Intensitätsverteilung bezüglich  $\nu_0$  zugeordnet sind. Ist die Intensitätsverteilung bezüglich  $\nu_0$  symmetrisch, so ist  $\varphi_a(\tau) \equiv 0$  und  $\beta(\tau) \equiv 0$  und wir erhalten für die Interferenzfunktion eine harmonische Schwingung

$$F(\tau) = \varphi_s(\tau) \cos(2\pi\tau), \quad (1.20)$$

Unser Meßverfahren registriert lediglich die Kontrastfunktion  $\varphi(\tau)$ , während die schnell veränderliche Winkelfunktion  $\alpha(\tau)$  unbekannt bleibt. Dadurch geht die eindeutige Umkehrbarkeit der Methode verloren, da es nicht mehr möglich ist, die Funktionen  $\varphi_s(\tau)$  und  $\varphi_a(\tau)$  zu trennen und zu entscheiden, ob die der Meßkurve zugeordnete spektrale Intensitätsverteilung symmetrisch oder unsymmetrisch ist. Die Umrechnung der Kontrastfunktion in die Intensitätsverteilung ist eindeutig nur dann möglich, wenn man die Symmetrie voraussetzen kann. Grundsätzlich läßt sich jeder unsymmetrischen Linie eine symmetrische Linie zuordnen, die die gleiche Kontrastfunktion hat und deren vollständige Interferenzfunktionen  $F(\tau)$  nur in der Winkelfunktion  $\alpha(\tau)$  abweichen.

Die fehlende Eindeutigkeit der Relation zwischen  $\varphi(\tau)$  und der zugehörigen spektralen Intensitätsverteilung  $I(u)$  hat erhebliche Schwierigkeiten bei der Ausdeutung unserer Meßkurven zur Folge. Wir sind deshalb gezwungen, für eine Anzahl charakteristischer Intensitätsverteilungen die zugehörigen Kontrastfunktionen theoretisch zu berechnen, damit wir einen Überblick erhalten, der uns gestattet, den Verlauf der gemessenen Kurven richtig auszudeuten.

## 2. Die Interferenzkontrastfunktionen von einzelnen Spektrallinien

Einer Spektrallinie mit „Dispersionsverteilung“

$$I(y) = I_0 \frac{2}{\gamma} \frac{1}{\pi} \frac{1}{1+y^2}, \quad (2.1)$$

wobei  $y = \frac{u-1}{\gamma/2}$ ,  $\gamma$  die durch  $\nu_0$  dividierte Halbwertsbreite im Frequenzmaß und  $I_0$  die Gesamtintensität der Linie bedeutet, ist die Interferenzfunktion

$$F(\tau) = e^{-\frac{\gamma}{2}(2\pi\tau)} \cos(2\pi\tau) \quad (2.2)$$

zugeordnet.

Entsprechend ergibt sich bei reiner „DOPPLER-Verteilung“

$$I(y) = I_0 \frac{2}{\gamma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\ln 2 \cdot y^2} \quad (2.3)$$



die Interferenzfunktion

$$F(\tau) = e^{-\frac{1}{4 \cdot \ln 2} \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 (2\pi\tau)^2} \cos(2\pi\tau). \quad (2.4)$$

Die Fig. 2 und 3 zeigen die Intensitätsverteilungen und Kontrastfunktionen zweier Linien mit Dispersions- und DOPPLER-Verteilung bei gleicher Gesamtintensität und Halbwertsbreite.

Der Fall einer durch DOPPLER-Effekt verbreiterten Dispersionsverteilung wurde zuerst von VOIGT [12] und REICHE [8], [11] behandelt. Während die analytischen Ausdrücke für die resultierende Intensitätsverteilung etwas mühsam zu berechnen sind, läßt sich die Interferenzkontrastfunktion mit Hilfe der Gl. (1.10) leichter ermitteln und man erhält, wenn eine MAXWELL-Verteilung der Geschwindigkeiten vorliegt:

$$F(\tau) = e^{-\alpha^2 (2\pi\tau)^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 (2\pi\tau)^2} \cos(2\pi\tau) \quad (2.5)$$

wobei  $\alpha = \left(\frac{hT}{2m c^2}\right)^{\frac{1}{2}}$  und  $\gamma$  die Halbwertsbreite der zugrunde liegenden Dispersionsverteilung ist. Aus der experimentell gemessenen Kontrastfunktion können die beiden Konstanten  $\alpha$  und  $\gamma$  leicht bestimmt werden.

Die Schar sämtlicher Dispersions-DOPPLER-Verteilungen gleicher Gesamtintensität und Halbwertsbreite liegt zwischen den beiden Kurven der reinen Dispersions- und reinen DOPPLER-Verteilung in Fig. 2, die also Grenzkurven der Schar sind. Das gleiche gilt für die zugehörigen Kontrastkurven, die sich nach Fig. 3 alle im Punkt  $\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 (2\pi\tau) = 4 \cdot \ln 2 = 2,78$  schneiden. Hieraus ergibt sich für die Halbwertsbreite der Dispersions-DOPPLER-Verteilung

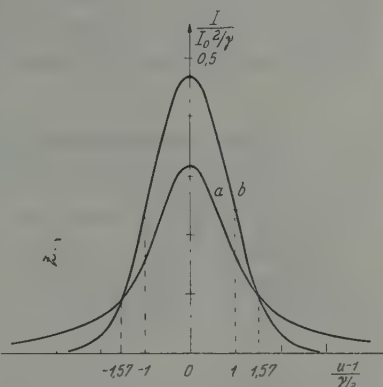


Fig. 2. Dispersionsverteilung (a) und reine DOPPLER-Verteilung (b) einer Spektrallinie bei gleicher Gesamtintensität  $I_0$  und Halbwertsbreite  $\gamma$

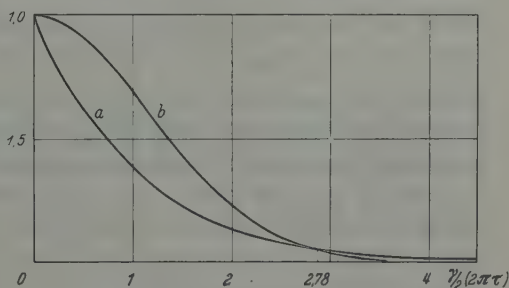


Fig. 3. Interferenzkontrastfunktionen zu den Linienformen der Fig. 2

$$\gamma' = \frac{\gamma}{2} + \frac{\gamma}{2} \sqrt{1 + 16 \cdot \ln 2 \cdot \frac{\alpha^2}{(\gamma/2)^2}}. \quad (2.6)$$

Nach dieser Formel kann also aus dem Koeffizienten  $\alpha$  und  $\gamma$ , die man der Meßkurve entnommen hat, die Halbwertsbreite  $\gamma'$  der zugehörigen Dispersions-DOPPLER-Verteilung berechnet werden. Das Intensitätsmaximum bei  $\nu = \nu_0$  erhält man aus der Beziehung

$$I_{\max} = \frac{I_0}{2\sqrt{\pi}} \frac{1}{\alpha} e^{\left(\frac{\delta}{4\alpha}\right)^2} \left(1 - \Phi\left(\frac{\delta}{4\alpha}\right)\right), \quad (2.7)$$

wobei  $\Phi$  die GAUSSsche Fehlerfunktion ist.

### 3. Die Interferenzkontrastfunktion von Liniengruppen

Die Kontrastfunktionen von Liniengruppen können nach Formel (1.14) aus den Funktionen der Einzellinien zusammengesetzt werden.

a) *Dubletts*. Wir untersuchen zunächst den Fall des Liniendubletts, bei dem die Verhältnisse noch relativ einfach liegen. Sind  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  die beiden Kontrastfunktionen der einzelnen Linien, so gilt

$$\varphi(\tau) = \varphi_1(\tau) \sqrt{\frac{1+a^2(\tau)}{1+a(\tau)}} \sqrt{1 + \frac{2a(\tau)}{1+a^2(\tau)} \cos(2\pi\delta(\tau))}, \quad (3.1)$$

wobei

$$\delta(\tau) = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \tau + \beta_1(\tau) - \beta_2(\tau) \quad (3.2)$$

und

$$a(\tau) = \frac{I_{02} \varphi_2(\tau)}{I_{01} \varphi_1(\tau)} \quad (3.3)$$

bedeutet. Ist die Form beider Linien gleich, d.h.  $\varphi_1(\tau) \equiv \varphi_2(\tau)$ , so ist  $a(\tau) = \frac{I_{02}}{I_{01}} = a_0$  gleich dem Verhältnis der Gesamtintensitäten beider Linien. Für ungleiche Linien dagegen ist  $a$  eine Funktion von  $\tau$ , d.h. zwei Linien ungleicher Verteilung verhalten sich, als wenn sich ihr Intensitätsverhältnis mit der Gangdifferenz änderte.

Die Gl. (3.1) stellt eine Schwebungsfunktion dar und der Abstand zweier aufeinanderfolgender Schwebungsminima ist

$$\Delta\tau = \frac{\nu_0}{\Delta\nu} (1 + \beta(\tau + \Delta\tau) - \beta(\tau)) \quad (3.4)$$

mit  $\beta = \beta_1 - \beta_2$ . Der Abstand der Minima ist also im allgemeinen nicht konstant, sondern von der Gangdifferenz abhängig. Nur wenn beide Linien symmetrisch ( $\beta_1 \equiv \beta_2 \equiv 0$ ) oder in gleicher Weise unsymmetrisch ( $\beta_1 = \beta_2 \neq 0$ ) sind, ergibt sich

$$\Delta\tau = \frac{\nu_0}{\Delta\nu} \quad \text{oder} \quad \Delta x = \frac{\lambda_0^2}{\Delta\lambda}, \quad (3.5)$$

d.h. eine von der Gangdifferenz unabhängige Schwebungsperiode.

Andererseits bietet die Beziehung (3.4) eine Möglichkeit, die Unsymmetrie einer vorgegebenen Linie durch Ausmessen der Winkel­funktion  $\beta_1(\tau)$  zu ermitteln. Erforderlich ist eine Bezugs­linie in geeig­netem Abstand, die selbst möglichst exakt symmetrisch sein muß, so daß  $\beta_2$  verschwindet. Dann kann aus der Abhängigkeit der Schwebungs­periode  $\Delta\tau$  von der Gangdifferenz die Funktion  $\beta(\tau)=\beta_1(\tau)$  nach Gl. (3.4) punktweise ermittelt werden. Damit die Interpolations­intervalle für  $\beta_1$  klein werden, soll die Bezugs­linie möglichst so weit ent­

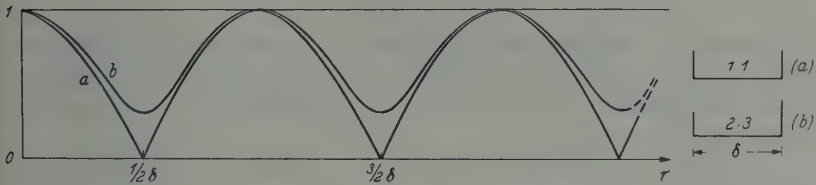


Fig. 4. Kontrastfunktionen von Liniendoublets. Einfluß des Intensitätsverhältnisses. (Linienbreite vernachlässigt)

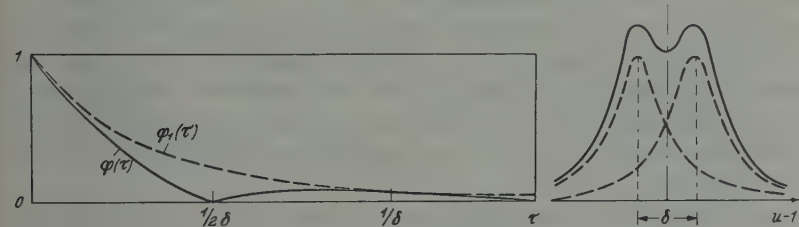


Fig. 5. Kontrastfunktionen von Liniendoublets. Einfluß der Linienbreite. Doublet aus zwei gleichartigen, wenig getrennten Komponenten

fernt sein, daß die Interferenzschwebungen so dicht liegen, daß sie vom Registriergerät gerade noch aufgelöst werden. Auf jeden Fall muß der Linienabstand groß gegen die Linienbreite sein. Um genaue Ergebnisse zu erhalten, ist erforderlich, daß die relative Unsymmetrie der Bezugs­linie vernachlässigbar gegen die der zu messenden Linie ist, wenn die genaue Form der Bezugs­linie nicht bekannt ist. Weiter soll die Bezugs­linie möglichst gleiche Intensität und Breite wie die zu messende Linie haben, damit die Schwebungsminima scharf ausgeprägt sind. Man könnte zur Ausmessung unsymmetrischer Linien geeignete Bezugs­linien unter Umständen aus fremden Spektren in die Apparatur einblenden. Experimentell wurde diese Methode noch nicht erprobt.

Zur Diskussion der Gl. (3.4) betrachten wir den Spezialfall  $\varphi_1(\tau)\equiv\varphi_2(\tau)\equiv 1$ . Wir erhalten so die Kontrastfunktion eines Doublets aus Linien der Breite Null. Die Fig. 4 zeigt diese Funktionen für  $a_0=1:1$  und  $a_0=2:3$ . Man sieht, daß ungleiche Intensität der beiden Linien

eine Anhebung und Verflachung des Schwebungsminima zur Folge hat, und für die Höhe der Minima über der Nulllinie gilt

$$\varphi(\tau_i) = \varphi_1(\tau_i) \frac{1 - a(\tau_i)}{1 + a(\tau_i)}. \quad (3.6)$$

Da  $\lim_{\tau \rightarrow 0} a(\tau) = a_0 = I_{02} : I_{01}$  kann das Intensitätsverhältnis beider Linien ermittelt werden, falls die Funktion  $a(\tau)$  aus der Meßkurve hinreichend gut ablesbar ist, so daß die Extrapolation auf den Nullpunkt möglich ist. Hierzu ist im allgemeinen auch die Kenntnis der Funktion  $\varphi_1(\tau)$  erforderlich. Ist aber die Breite der Linie klein im Verhältnis zum gegenseitigen Abstand, so ändern sich  $\varphi_1(\tau)$  und  $a(\tau)$  zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schwebungsminima so wenig, daß das Verhältnis  $a_0$  auch ohne Kenntnis der Funktion  $\varphi_1(\tau)$  mit guter Genauigkeit abgelesen werden kann.

Die Fig. 5 erläutert das Verhalten der Interferenzkontrastkurve, wenn der Linienabstand in die Größenordnung der Halbwertsbreite kommt, so daß die Intensitätsverteilung des Dubletts nur noch eine mehr oder minder große Einsattlung zeigt. Als Beispiel ist in Fig. 5 ein Dublett aus zwei gleichartigen Linien mit Dispersionsverteilung gewählt, deren Abstand gleich der Halbwertsbreite ist. Die zugehörige Interferenzkontrastkurve zeigt, daß mit abnehmender Trennung beider Linien die Messung des Linienabstands durch Ermittlung des ersten Schwebungsminimums eine Frage der kleinsten meßbaren Kontrastamplitude ist.

b) *Tripletts*. Sehr kompliziert und undurchsichtig werden die Funktionen bei Liniengruppen aus mehr als zwei Komponenten besonders dann, wenn die Zahl der Linien ungerade ist. Die Kontrastfunktionen der Tripletts sind wegen ihrer dreifachen Periodizität ( $\delta_{12}$ ,  $\delta_{23}$  und  $\delta_{13} = \delta_{12} + \delta_{23}$ ) schwer zu interpretieren. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die Intensitäten und Linienabstände alle in der gleichen Größenordnung liegen, so daß sich die drei Schwebungsperioden so überlagern, daß sie nicht mehr erkennbar sind. Etwas erleichtert wird die Diskussion, wenn die Schwebungsperioden verschiedene Größenordnung haben, d.h. wenn ein enges Dublett und eine relativ weit abgelegene dritte Linie vorhanden ist. In diesem Fall tritt eine lange Schwebungsperiode  $1/\sigma$  auf, die dem engen Dublettabstand  $\delta_{12} = \sigma$  entspricht, und eine kurze Periode  $1/\delta$ , die dem relativ großen mittleren Abstand  $\delta = \frac{1}{2}(\delta_{13} + \delta_{23})$  des Dubletts von der dritten Linie entspricht. Typische Modulationsfunktionen mit zwei Perioden von verschiedener Größenordnung sind die Meßkurven der Fig. 14 und 15. Zur Erleichterung der Interpretation kann man die kurze Periode  $1/\delta$  eliminieren, indem man die beiden Grenzkurven betrachtet, auf denen die Maxima und Minima der kurzen Periode liegen. Diese beiden Kurven erhält

man, wenn man in der Kontrastfunktion den Faktor  $\cos(2\pi\delta\tau)$  durch  $+1$  bzw.  $-1$  ersetzt. Ist

$$a(\tau) = \frac{a_{10}\varphi_1(\tau) + a_{20}\varphi_2(\tau)}{a_{30}\varphi_3(\tau)} \quad (3.7)$$

das (variable) „Intensitätsverhältnis“ des Dubletts als Gesamtheit relativ zur dritten isolierten Linie und

$$b(\tau) = \frac{a_{20}\varphi_2(\tau)}{a_{10}\varphi_1(\tau)} \quad (3.8)$$

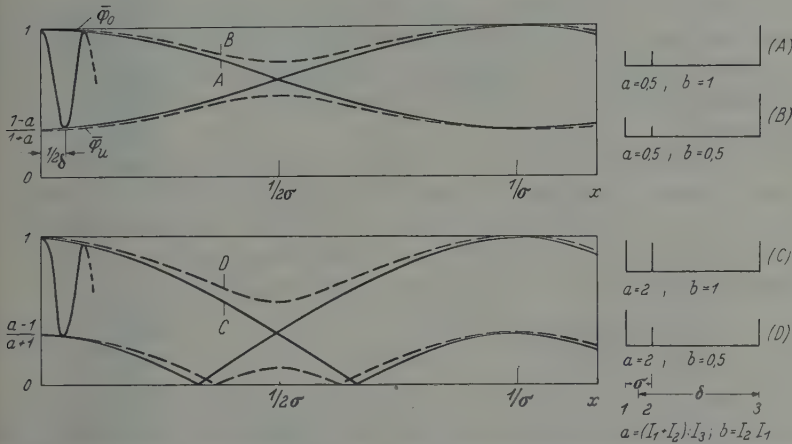


Fig. 6. Linientriplets. Kontrastfunktionen, bzw. deren Einhüllende für einige Triplet-Typen mit  $\delta \gg \sigma$  (Linienbreite vernachlässigt)

das Intensitätsverhältnis der beiden Dublettsskomponenten unter sich, so erhalten wir

$$\bar{\varphi}_o(\tau) = \frac{1}{1+a} \left( 1 + a \sqrt{\cos^2\left(\frac{\sigma}{2} 2\pi\tau\right) + \left(\frac{1-b}{1+b}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\sigma}{2} 2\pi\tau\right)} \right) \quad (3.9)$$

als obere Einhüllende und

$$\bar{\varphi}_u(\tau) = \frac{1}{1+a} \left| 1 - a \sqrt{\cos^2\left(\frac{\sigma}{2} 2\pi\tau\right) + \left(\frac{1-b}{1+b}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\sigma}{2} 2\pi\tau\right)} \right| \quad (3.10)$$

als untere Einhüllende. Die Fig. 6 zeigt die beiden Funktionen  $\bar{\varphi}_o$  und  $\bar{\varphi}_u$  für Triplets mit  $\delta \gg \sigma$ , wobei wieder die Linienbreite vernachlässigt ist. Für  $b=1$  (Dublett aus gleich starken Komponenten) treffen sich die einhüllenden Kurven in den Punkten  $x_n = \frac{2n+1}{2\sigma}$  ( $n=0, 1, 2, \dots$ ), d.h. es treten „Schwingungsknoten“ der kurzen Periode  $1/\delta$  auf. Diese Schwingungsknoten lösen sich auf, wenn  $b \neq 1$  ist. Die Form der einhüllenden Kurven ist etwas verschieden, je nachdem, ob  $a < 1$  oder



$a > 1$  ist. Für  $a > 1$  und  $\alpha \left| \frac{1-b}{1+b} \right| < 1$  trifft die untere Einhüllende an zwei Stellen die Nulllinie und hat bei  $1/2\sigma$  ein Maximum. Für  $\alpha \left| \frac{1-b}{1+b} \right| > 1$  erreicht dagegen  $\bar{\varphi}_u$  die Nulllinie nicht mehr und hat bei  $1/2\sigma$  ein Minimum. Wenn alle Linien gleiche Form haben, d.h.  $a$  und  $b$  konstant sind, können die beiden Werte leicht aus den Kurven  $\bar{\varphi}_o$  und  $\bar{\varphi}_u$  entnommen werden. Es ist jedoch nicht möglich, eindeutig zu entscheiden, in welcher Reihenfolge die aus  $a$  und  $b$  errechneten relativen Intensitäten den drei Linien zuzuordnen sind.

c) *Quartetts*. Die Kontrastfunktionen der Linienquartetts sind so verschiedenartig und meist so kompliziert, daß ihre allgemeine Diskussion zu weit führen würde. Wir beschränken uns deshalb auf einige charakteristische Spezialfälle, die in der Praxis unter Umständen vorkommen.

Wir betrachten zunächst den Fall zweier gleichartiger Dubletts, deren Abstand voneinander  $\delta$  sei (s. Fig. 7a und 7b). Der Abstand der Dublett Komponenten unter sich sei  $\sigma$ ; das Intensitätsverhältnis  $a = I_2 : I_1 = I_4 : I_3$ . Das gegenseitige Intensitätsverhältnis beider Dubletts dagegen sei  $b = I_3 : I_1 = I_4 : I_2$ . Dann ergibt sich

$$\varphi(\tau) = \frac{\sqrt{(1+a^2)(1+b^2)}}{(1+a)(1+b)} \sqrt{1 + \frac{2a}{1+a^2} \cos(2\pi\sigma\tau)} \cdot \sqrt{1 + \frac{2b}{1+b^2} \cos(2\pi\delta\tau)}.$$

Die Kontrastfunktion hat also in diesem Falle eine besonders einfache Form. Sie setzt sich aus drei Faktoren zusammen, von denen der zweite die Kontrastfunktion ist, die jedes der beiden Dubletts ( $I_1, I_2$ ) und ( $I_3, I_4$ ) haben würde, wenn es allein vorhanden wäre. Der dritte Faktor ist die Kontrastfunktion eines Dubletts, welches man erhalten würde, wenn die Linienpaare ( $I_1, I_2$ ) und ( $I_3, I_4$ ) nicht getrennt wären, sondern jeweils aus einer Einzellinie beständen. Ist  $\delta \gg \sigma$ , so ergibt sich für die einhüllenden Kurven der kurzen Schwebungsperiode  $1/\delta$ :

$$\bar{\varphi}_o = \frac{\sqrt{1+a^2}}{1+a} \sqrt{1 + \frac{2a}{1+a^2} \cos(2\pi\sigma\tau)} \quad (3.12)$$

bzw.

$$\bar{\varphi}_u = \left| \frac{1-b}{1+b} \right| \bar{\varphi}_o \quad (3.13)$$

$\bar{\varphi}_o$  ist genau die Modulationsfunktion der Dubletts ( $I_1, I_2$ ) bzw. ( $I_3, I_4$ ), die laut Voraussetzung bis auf einen konstanten Faktor für beide gleich sein muß.

Die Fig. 7a und 7b zeigt die Einhüllenden für zwei Quartetts vom Typ der Gl. (3.11), und zwar einmal für  $a=1$  (Fig. 7a) und dann für  $a \neq 1$  (Fig. 7b). Für  $a \neq 1$  tritt die von Fig. 4 her bekannte Anhebung der Minima der Schwebungsperiode  $1/\sigma$  ein. Die Kontrastfunktion der Fig. 7c entspricht einem Quartett von der gleichen Art wie Fig. 7b, nur

mit dem Unterschied, daß die Abstände  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  der beiden Dubletts verschieden sind. In diesem Falle tritt bei  $1/2\sigma_1$  und  $1/2\sigma_2$  je ein Knotenpunkt der Schwingung mit der kurzen Periode  $1/\delta$  auf. Haben die beiden Komponenten nicht mehr paarweise gleiche Intensität wie im Fall 7c,

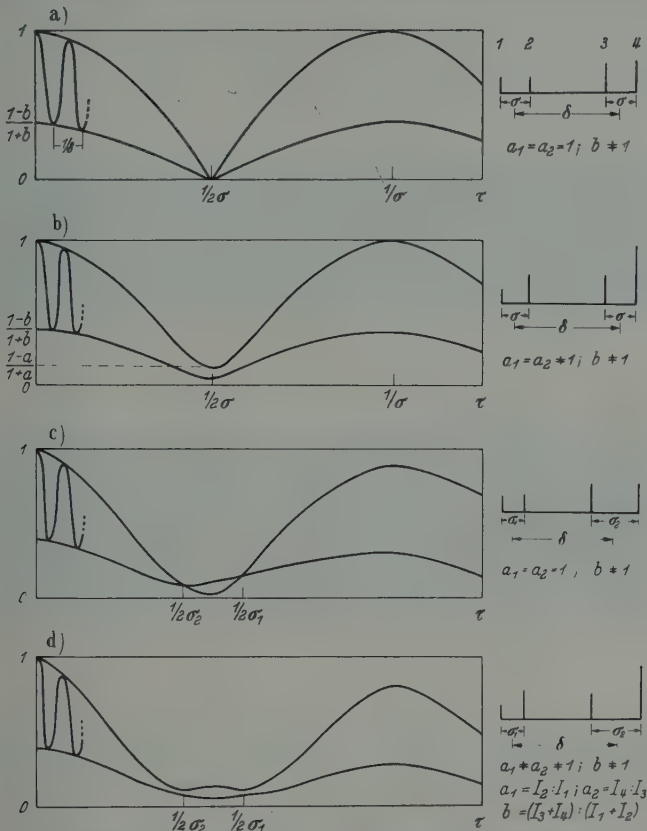


Fig. 7a—d. Linienquartetts. Kontrastfunktionen, bzw. deren Einhüllende für einige Quartett-Typen (Dublettpaare)

so lösen sich die Knotenpunkte auf und es ergibt sich ein Kurvenverlauf, wie er in Fig. 7d gezeichnet ist. Die analytischen Ausdrücke für derart allgemeine Fälle sind bereits sehr kompliziert und ihre Interpretation entsprechend umständlich.

#### 4. Experimentelle Untersuchungen

Die Interferenzkontrastkurven einiger charakteristischer und intensiver Bogenlinien wurden mit der eingangs beschriebenen Anordnung aufgenommen. Wir besprechen hier einige typische Registrierkurven und deren Interpretation.

a) *Die Zn-I-Linie 4810.* Nach den Hyperfeinstruktur-Untersuchungen von LYSHEDE und RASMUSSEN [5] besteht die intensive blaugrüne Zink-Bogenlinie bei 4810 Å aus einer starken Zentralkomponente, von der bis jetzt vier Hyperfeinstruktursatelliten getrennt werden konnten, deren Intensität etwa 20- bis 100-fach geringer ist. Bei unseren Messungen wurde die Linie mit einer Zink-Spektrallampe der Firma Osram erzeugt. Bei der Betriebsstromstärke von 1,5 Amp ist die Linie bereits so stark verbreitert, daß die Hyperfeinstruktur schon zugedeckt

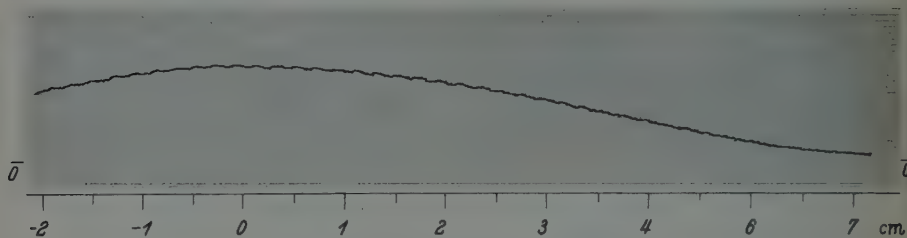


Fig. 8. Interferenzkontrast der Zn-I-Linie 4810 Å

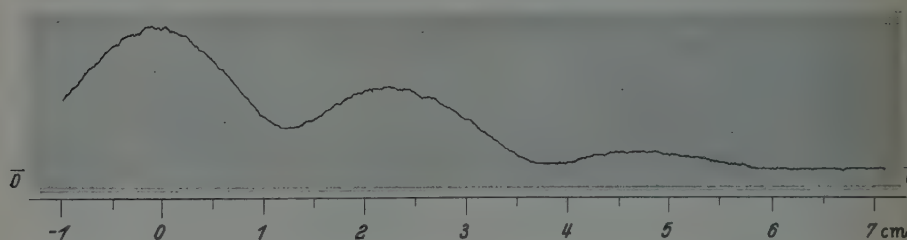


Fig. 9. Interferenzkontrast der Tl-I-Linie 5350 Å

ist. Die Registrierkurve der Fig. 8 läßt erkennen, daß die Linienform durch eine DOPPLER-Verteilung beschrieben werden kann. Die Halbwertsbreite ist relativ gering und beträgt  $0,13 \text{ cm}^{-1}$ .

b) *Die Tl-I-Linie 5350.* Die grüne Thalliumlinie bei 5350 Å zeichnet sich durch eine gut ausgeprägte Hyperfeinstruktur aus. Nach SCHÜLER, KEYSTON [9] und JACKSON [3] besteht die Linie aus einem Hyperfeinstrukturquartett von der Art zweier Dubletts mit nahezu gleichem Dublett Abstand von  $\approx 0,06 \text{ cm}^{-1}$ . Der Abstand der Dubletts voneinander ist mit  $\approx 0,4 \text{ cm}^{-1}$  etwa siebenmal so groß. Die enge Dublettaufspaltung beruht auf einer Isotopieverschiebung der Terme der Thalliumisotope  $\text{Tl}^{203}$  und  $\text{Tl}^{205}$  und die große Aufspaltung auf einer Kernspinaufspaltung des zweifachen  $S_{\frac{1}{2}}$ -Terms.

Bei unseren Messungen wurde die Linie mit der Thallium-Spektrallampe der Firma Osram bei einer Entladungsstromstärke von 1,15 Amp erzeugt. Unter diesen Bedingungen ist die Isotopieaufspaltung bereits

nicht mehr getrennt. Die aus der Registrierkurve in Fig. 9 ablesbare Schwebungsperiode entspricht einem Abstand von  $0,395 \text{ cm}^{-1}$  in guter Übereinstimmung mit den Messungen von JACKSON. Die Auswertung der Registrierkurve nach Formel (3.11) ergibt für die Linienform eine DOPPLER-Verteilung mit  $0,125 \text{ cm}^{-1}$  Halbwertsbreite.

c) *Die Hg-I-Linien 5790 und 5770.* Im gelben Spektralbereich emittiert der Quecksilberbogen drei Spektrallinien. Die eine, die wir mit (a) bezeichnen und die bei  $5770 \text{ \AA}$  liegt, ist eine sehr intensive Inter-

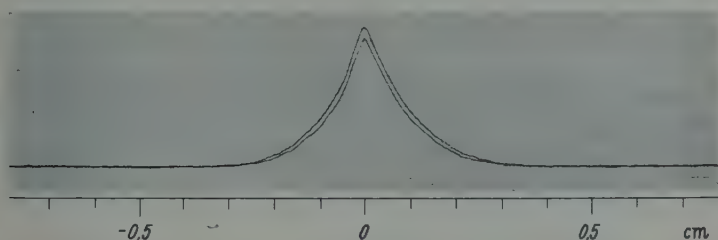


Fig. 10. Interferenzkontrast der gelben Hg-I-Linien  $5770 \text{ \AA}$  (obere Kurve) und  $5790 \text{ \AA}$  (untere Kurve)

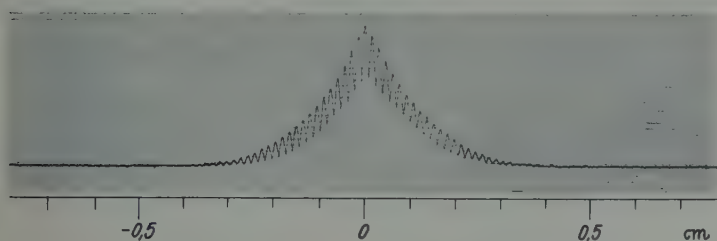


Fig. 11. Interferenzkontrast des gelben Hg-I-Dubletts der Fig. 10

kombinationslinie. Zwei weitere Linien liegen etwa  $20 \text{ \AA}$  entfernt und sind mit einem Abstand von  $0,97 \text{ \AA}$  sehr eng benachbart, wobei die eine Linie (b) bei  $5790,66 \text{ \AA}$  wesentlich intensiver ist als die andere Linie (c) bei  $5789,69 \text{ \AA}$ .

Die bei den Messungen benutzte Quecksilber-Spektrallampe der Firma Osram hat bei ihrer normalen Betriebsstromstärke von  $1,2 \text{ Amp}$  einen Innendruck von einigen Atmosphären, so daß starke Druckverbreiterung eintritt und die komplizierte Hyperfeinstruktur der Linien nicht in Erscheinung tritt.

Die Linie (a) kann im Monochromator von den beiden anderen gerade noch getrennt werden. Auf dem Registrierstreifen der Fig. 10 wurde die zur Linie (a) und die zum Linienpaar (b, c) gehörige Meßkurve bei konstanten Versuchsbedingungen übereinander geschrieben. Aus der Interferenzamplitude bei der Gangdifferenz Null entnimmt man, daß die Intensität der Linie (a) bei  $5770 \text{ \AA}$  um 9% größer ist als

die der Linien (*b*, *c*) bei 5790 Å. Die Form beider Interferenzkurven ist völlig gleichartig. Wir müssen daraus schließen, daß die Komponente (*c*) so schwach ist, daß die Interferenzkurve der Linie (*b*) praktisch nicht beeinflußt wird. Beide Meßkurven sind durch Dispersions-DOPPLER-Verteilungen mit den Koeffizienten  $\alpha=0,62$  und  $\gamma=1,18$  darstellbar, woraus sich für die Halbwertsbreite der Spektrallinien  $2,35 \text{ cm}^{-1}$  ergibt. Infolge des hohen Drucks im Entladungsraum ist die Breite der Spektrallinien beträchtlich. Fig. 11 zeigt die Registrierkurve,

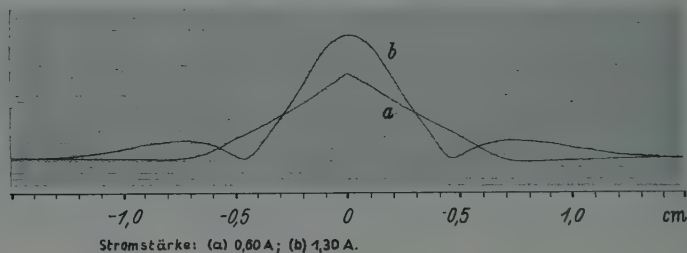


Fig. 12. Interferenzkontrast der grünen Hg-I-Linie 5460 Å. Stromstärke der Bogenentladung: (a) 0,60 Amp; (b) 1,30 Amp

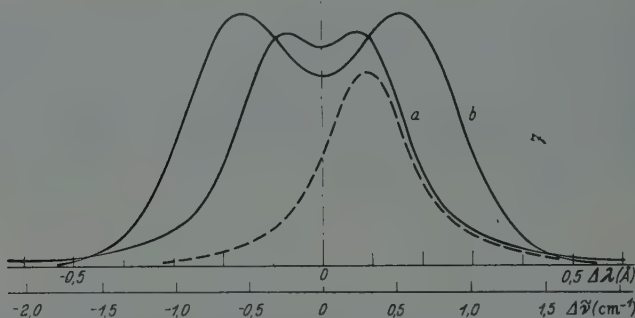


Fig. 13. Aus den Kontrastfunktionen der Fig. 12 berechnete Linienform der grünen Hg-I-Linie 5461

wenn beide gelben Linien in die Messung einbezogen werden. Dem an der Einzellinie gemessenen Kurvenverlauf überlagert sich die Interferenzschwebung entsprechend dem Linienabstand von  $20 \text{ Å}$ .

*d) Die Hg-I-Linie 5461.* Die sehr intensive grüne Quecksilberlinie bei 5461 Å hat eine Vielzahl von Hyperfeinstrukturkomponenten, die aber unter unseren Versuchsbedingungen durch die erhebliche Druckverbreiterung völlig überdeckt sind, so daß sie nicht in Erscheinung treten. Da die Linie durch Selbstumkehr eingesattelt ist, ist ihre Intensitätsverteilung der eines eng benachbarten Dubletts sehr ähnlich. Dementsprechend zeigen die beiden Registrierkurven der Fig. 12 das für Dubletts charakteristische Schwebungsminimum bei der Gangdifferenz 0,85 bzw. 0,47 cm. Die beiden Meßkurven der Fig. 12 wurden



bei verschiedenen Stromstärken mit sonst konstanten Bedingungen der Apparatur aufgenommen, und zwar Kurve (a) bei 0,60 Amp und Kurve (b) bei 1,30 Amp. Sie zeigen deutlich die starke Abhängigkeit der Linienform von den Verhältnissen im Entladungsraum.

In Fig. 13 wurde versucht, die Linienform aus der Meßkurve zu rekonstruieren, wobei die Symmetrie der Verteilung vorausgesetzt wurde. Dies erscheint berechtigt, da die Breite der Linien im wesentlichen durch die symmetrische LORENTZsche Stoßverbreiterung be-

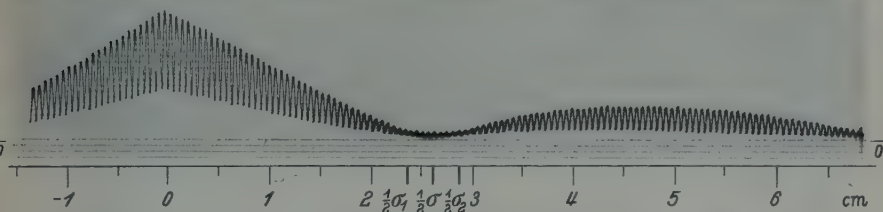


Fig. 14. Interferenzkontrast des Na-D-Dubletts. Stromstärke der Bogenentladung: 1,35 Amp

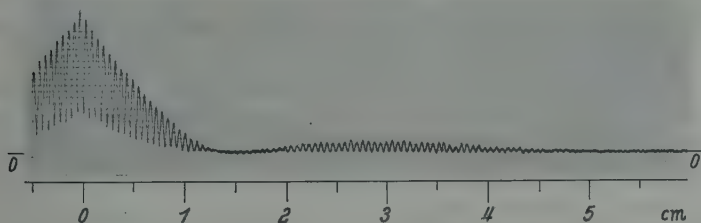


Fig. 15. Interferenzkontrast des Na-D-Dubletts. Stromstärke der Bogenentladung: 2,0 Amp

stimmt sein dürfte und nach den Messungen von SCHÜLER, SCHMIDT [10], BOGGS und WEBB [1] der Abstand der wesentlichen Hyperfeinstrukturkomponenten klein ist gegen die aus der Messung resultierende Gesamtbreite der Spektrallinie, so daß auch von der Hyperfeinstruktur her keine Asymmetrie zu erwarten ist. Bei der Berechnung wurde der Umstand benutzt, daß die Form einer durch Selbstumkehr eingesattelten Linie formal durch die eines eng benachbarten Dubletts dargestellt werden kann. Die Gesamtintensitäten der beiden Linien (a) und (b) verhalten sich wie 1:1,45. Man sieht jedoch, daß bei Erhöhung der Stromstärke die Maximalintensität nicht wesentlich verändert wird und die Gesamtstrahlungsintensität im wesentlichen über einen breiteren Wellenlängenbereich ausgebreitet wird.

e) *Das Na-D-Dublett.* Die Fig. 14 und 15 zeigen zwei Registrierkurven des Natrium-D-Dubletts. Beide Linien zeigen unter den Bedingungen der Osram-Spektrallampe ausgeprägte Selbstumkehr, wäh-

rend die Hyperfeinstruktur, untersucht von MEISSNER und LUFT [6], mit Sicherheit nicht aufgelöst ist. Die beiden D-Linien haben bekanntlich einen Abstand von  $5,967 \text{ \AA}$  und ein Intensitätsverhältnis von 1:2. Dem Linienabstand von  $6 \text{ \AA}$  entspricht die kurze Periode der Registrierkurven und dem Intensitätsverhältnis die Tatsache, daß für die beiden einhüllenden Kurven nach Formel (3.13)  $\bar{\varphi}_u:\bar{\varphi}_o=1:3$  gilt, wenn  $\bar{\varphi}_o$  die obere und  $\bar{\varphi}_u$  die untere Einhüllende ist. Machen wir zunächst die Annahme, daß beide Dublettlinien gleiche Form haben, so muß die Kontrastfunktion als ein Produkt nach Formel (3.11) darstellbar sein und die einhüllenden Kurven müssen die Kontrastfunktion der Einzelinie darstellen. Letztere ist vom Typ einer eingesattelten Selbstumkehrlinie, deren Form, wie schon erwähnt, der eines eng benachbarten Dubletts sehr ähnlich ist. Auffallend ist allerdings, daß die Kontrastamplitude im Schwebungsminimum nicht auf Null zurückgeht, sondern einen endlichen Wert behält. Dies ist typisch für ein Dublett aus ungleichen Komponenten und wir müssen daraus schließen, daß die Form der D-Linien unsymmetrisch ist. Im Fall der Meßkurve in Fig. 14, die bei einer Stromstärke von 1,35 Amp aufgenommen wurde, ist die Intensitätsverteilung formal darstellbar durch ein eng benachbartes Liniendublett, bei dem sich die Maximalintensitäten beider Komponenten wie 1:1,4 verhalten, wenn man gleiche Breite voraussetzt. Die Tatsache der Unsymmetrie macht es jedoch unmöglich, die wahre Intensitätsverteilung zwangsläufig zu rekonstruieren. Da die Gesamtbreite der Linien groß gegen die Hyperfeinstrukturabstände ist, kann die Unsymmetrie nicht durch den Einfluß der Hyperfeinstruktur hervorgerufen sein. Wenn wir auch aus den angeführten Gründen keine genaue Aussage über die relative Höhe der Selbstumkehrmaxima und die Tiefe der Einsattlung machen können, so sind doch die errechneten Werte für den Abstand der Maxima und die Gesamtbreite der Linie auch ohne exakte Kenntnis der Linienform bis auf geringe Fehler richtig, wenn nicht zu extreme Abweichungen von der Symmetrie vorhanden sind, was bei der Meßkurve in Fig. 14 sicher der Fall ist.

Den Abstand der Selbstumkehrmaxima erhalten wir aus der Lage der großen Schwebungsperiode der Kurve in Fig. 14. Bei genauer Betrachtung des Verlaufs bemerken wir jedoch, daß die Amplitude der kurzen,  $6 \text{ \AA}$  Abstand entsprechenden Schwebung bei dem mit  $1/2\sigma_1$  und  $1/2\sigma_2$  bezeichneten Stellen ein schwach ausgeprägtes Minimum hat. Die Amplitude beträgt an diesen beiden Stellen  $2,0 \text{ mm}$ , während sie bei  $1/2\sigma$ , wo wir den kleinsten Wert erwarten würden, wieder auf  $2,8 \text{ mm}$  angewachsen ist. Die Deutung dieses Verlaufs ist nicht schwer, wenn wir mit den theoretischen Kurven der Fig. 7d vergleichen. Es ergibt sich, daß die Form der Linien  $D_1$  und  $D_2$  nicht exakt übereinstimmt, sondern die Abstände der Selbstumkehrmaxima etwas verschieden

sind. Wir erhalten die beiden Werte  $0,21 \text{ cm}^{-1}$  und  $0,17 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Genauigkeit von etwa 5%.

Die Gesamtbreite der Einzellinie setzt sich additiv aus dem Abstand der Selbstumkehrmaxima und der Breite einer fiktiven Dublett-komponente zusammen. Auf diese Weise erhalten wir für die Gesamtbreite der beiden Linien  $0,29 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $0,26 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Meßkurve der Fig. 15 wurde bei wesentlich höherer Stromstärke (2,0 Amp) aufgenommen. Der Vergleich mit der Kurve der Fig. 14 zeigt die bei dieser Stromstärke eintretende erhebliche Reduzierung der Kohärenzlänge durch Vergrößerung der Linienbreite. Der Abstand der Maxima ist hier nicht mit der gleichen Genauigkeit bestimmbar, weil die Kontrastamplitude in dem sehr flachen Minimum unter den Störpegel absinkt. Der Abstand beträgt etwa  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  und ist also rund 1,6mal größer als bei Meßkurve Fig. 14. Für die Gesamtbreite der Linie ergibt sich  $0,53 \text{ cm}^{-1}$ , also ein etwa doppelt so großer Wert wie bei den Linien der Meßkurve in Fig. 14.

### 5. Kritik der Methode

Die beschriebene Methode ist besonders für Messungen in engen Wellenlängenbereichen, vor allem an Einzellinien geeignet. Sie liefert mit verhältnismäßig geringem Aufwand und ziemlich direkt gewisse Aussagen über Linienbreite und Linienform. Die durch Selbstumkehr bewirkte Struktur von Linien kann z.B. viel leichter und vor allem schneller beobachtet werden, als das mit dem gewöhnlichen spektroskopischen Verfahren möglich ist. Auch sind wahrscheinlich die technischen Möglichkeiten des Verfahrens noch lange nicht erschöpft. Allerdings ist vorauszusehen, daß eine Weiterentwicklung und Verbesserung der Methode den bisher bescheidenen Aufwand doch erheblich vergrößern wird.

Andererseits stößt auch das Verfahren des Interferenzkontrastes trotz des theoretisch hohen Auflösungsvermögens auf Grenzen der Meßmöglichkeiten. Die Abschätzung der Meßfehler ist schwierig, da man besonders bei großen Gangdifferenzen den Einfluß von Justierfehlern nicht einfach ermitteln kann. Justierungsfehler bewirken stets, daß die Interferenzkontrastkurve schneller abfällt, als der wahren Linienbreite oder Linienstruktur entspricht, so daß die ermittelten Werte innerhalb der Meßgenauigkeit stets größer als die wahren sind. Der geschätzte Fehler der angegebenen Halbwertsbreiten dürfte jedoch kleiner als 15% sein. Da die Registrierkurven mit keiner größeren Genauigkeit als etwa 5% aufgeschrieben werden, kann man im allgemeinen schwache Linien, die als getrennte Begleiter stärkerer Linien auftreten, nicht mehr identifizieren, wenn das Intensitätsverhältnis kleiner als etwa 1:20 ist. Es wirkt sich auch nachteilig aus, daß zur

Messung erhebliche Lichtintensitäten erforderlich sind. Dies hat bisher verhindert, auf dem Gebiet der Hyperfeinstrukturen neue Ergebnisse zu erzielen, wozu das Verfahren an sich wegen des hohen Auflösungsvermögens prädestiniert scheint.

Die Auswertung der Messung ist nur eindeutig, wenn die Linienstruktur symmetrisch ist. Es ist allerdings denkbar, durch Verwendung einer Hilfslinie sich von dieser Beschränkung zu befreien, doch ist diese Möglichkeit bisher experimentell nicht geprüft worden.

Wir danken auch an dieser Stelle der Forschungsabteilung des Ministeriums für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen für die Bereitstellung von Mitteln für die ausgeführten Untersuchungen.

### Literatur

- [1] BOGGS, E. E., and H. W. WEBB: Phys. Rev. **48**, 226 (1935). — [2] HERRMANN, R.: Diss. Univ. Bonn 1951. — [3] JACKSON, J. A.: Z. Physik **75**, 223 (1932). — [4] KOCH, P. P.: Ann. Phys. **34**, 377 (1911). — [5] LYSHEDE, J. M., u. E. RASMUSSEN: Z. Physik **104**, 434 (1937). — [6] MEISSNER, K. W., u. K. F. LUFT: Ann. Phys. (5) **28**, 667 (1937). — [7] MICHELSON, A. A.: Phil. Mag. (5) **31**, 338 (1891); **34**, 280 (1891). — [8] REICHE, F.: Verh. dtsh. phys. Ges. **15**, 3 (1913). — [9] SCHÜLER, H., u. J. E. KEYSTON: Z. Physik **70**, 1 (1931). — [10] SCHÜLER, H., u. T. SCHMIDT: Z. Physik **98**, 239 (1936). — [11] UNSÖLD, A.: Sternatmosphären, S. 159. Berlin: Springer 1938. — [12] VOIGT, W.: Münchener Berichte 1912, S. 603.
-

Aus dem Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft A. G., Frankfurt a. M.

## Zur Theorie der EINSTEIN-Kondensation\*

Von

A. MÜNSTER

(Eingegangen am 28. Oktober 1955)

Die Theorie der EINSTEIN-Kondensation wird in strenger Form auf der Grundlage der allgemeinen statistischen Theorie der Phasenumwandlungen mit Benutzung der großen kanonischen Gesamtheit entwickelt. Es wird gezeigt, daß im dreidimensionalen Falle die EINSTEIN-Kondensation eine anomale Umwandlung I. Ordnung darstellt, die im besonderen dadurch charakterisiert ist, daß alle koexistierenden Phasen die gleiche Energie- und Entropiedichte besitzen und daß die Grenze des quasi-heterogenen Gebietes mit der Grenze des Zustandsfeldes identisch ist. Wird die Dimensionszahl  $n < 3$ , so rückt der Umwandlungspunkt an die Grenze des Zustandsfeldes. Für  $n > 3$  erhält man eine Umwandlung höherer Ordnung.

Ein ideales Gas, welches der BOSE-EINSTEIN-Statistik gehorcht, zeigt bekanntlich unter gewissen Bedingungen eine Umwandlung im Sinne der Thermodynamik. Diese Erscheinung, auf die EINSTEIN<sup>1</sup> zuerst hingewiesen hat, wird heute gewöhnlich als EINSTEIN-Kondensation bezeichnet. Sie ist von besonderem Interesse, weil sie einmal möglicherweise die Grundlage für die Erklärung des  $\lambda$ -Punktes beim Helium bildet<sup>2-5</sup>, zum anderen, weil sie einen der wenigen Fälle darstellt, in denen die statistische Theorie einer Umwandlung sich vollständig und exakt durchführen läßt.

Die ausführliche Theorie der EINSTEIN-Kondensation ist zuerst von LONDON<sup>6</sup> und FOWLER<sup>7</sup> entwickelt worden. In neuerer Zeit sind verschiedene Arbeiten<sup>8-11</sup> erschienen, in denen einerseits besondere Sorgfalt auf die mathematische Seite des Problems verwendet, andererseits

\* Herrn Prof. Dr. F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> EINSTEIN, A.: Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss. **3**, 18 (1925).

<sup>2</sup> LONDON, F.: Phys. Rev. **54**, 947 (1938).

<sup>3</sup> FEYNMAN, R. P.: Phys. Rev. **91**, 1291 (1953).

<sup>4</sup> CHESTER, G. V.: Phys. Rev. **93**, 1412 (1954).

<sup>5</sup> CHESTER, G. V.: Phys. Rev. **94**, 246 (1954).

<sup>6</sup> LONDON, F.: Phys. Rev. **54**, 947 (1938).

<sup>7</sup> FOWLER, R. H., u. H. JONES: Proc. Cambridge Philos. Soc. **34**, 573 (1938).

<sup>8</sup> GROOT, S. R. DE, G. J. HOOGMAN u. C. A. TEN SELDAM: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **203**, 266 (1950).

<sup>9</sup> FRASER, A. R.: Phil. Mag. **42**, 156, 165 (1951).

<sup>10</sup> HAAR, D. TER: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **212**, 552 (1952).

<sup>11</sup> LANDSBERG, P. T.: Proc. Cambridge Philos. Soc. **50**, 65 (1954).



die Natur der Umwandlung und ihr Zusammenhang mit dem Eigenwertspektrum erörtert wird. Die zu der letzteren Frage erhaltenen Ergebnisse sind jedoch infolge unzulänglicher Berücksichtigung der thermodynamischen Gesichtspunkte unvollständig. Wir betrachten hier die EINSTEIN-Kondensation auf der Grundlage der früher entwickelten allgemeinen statistischen Theorie der Phasenumwandlungen<sup>12-14</sup>. Die folgende Untersuchung stellt daher gleichzeitig eine explizite Ausführung, und in gewissem Sinne eine Prüfung, dieser Theorie dar.

### 1. cluster-Entwicklung

Wir betrachten ein System von  $N$  untereinander gleichen Massenpunkten der Masse  $m$  mit vernachlässigbarer Wechselwirkung, welches der BOSE-EINSTEIN-Statistik gehorcht. Die große Verteilungsfunktion des Systems lautet<sup>15</sup>

$$\Xi = \prod_k \left( 1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^{-1}. \quad (1)$$

Hier ist  $\varepsilon_k$  der  $k$ -te Eigenwert des Einzelteilchens,  $\mu$  das chemische Potential,  $k$  die BOLTZMANN-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur. Aus (1) folgt, wenn  $P$  der Druck und  $V$  das Volumen ist,

$$PV = -kT \sum_k \ln \left( 1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right) \quad (2)$$

und

$$\bar{N} = \sum_k \left( e^{-\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} - 1 \right)^{-1}. \quad (3)$$

Wir nehmen an, daß sich das System in einem kubischen Volumen der Kantenlänge  $L$  befindet. Die Eigenwerte der Teilchen sind dann

$$\varepsilon_k = \frac{1}{8} \varepsilon_1 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (4)$$

mit

$$\varepsilon_1 = \frac{3\hbar^2}{8mL^2}, \quad (5)$$

wo  $\hbar$  das PLANCKsche Wirkungsquantum ist. Wir approximieren zunächst das Eigenwertspektrum durch die stetige Funktion

$$g(\varepsilon) = 4\pi \frac{mV}{\hbar^3} (2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

<sup>12</sup> MÜNSTER, A.: Z. Naturforsch. **6a**, 139 (1951).

<sup>13</sup> MÜNSTER, A.: Comptes Rendus 2<sup>e</sup> Réunion „Changements de Phases“, Paris 1952.

<sup>14</sup> MÜNSTER, A.: Z. Physik **136**, 179 (1953). Die Gleichungen dieser Arbeit werden hier mit einer vorgesetzten I zitiert.

<sup>15</sup> Siehe z.B. MÜNSTER, A.: Statistische Thermodynamik (im Druck).

und erhalten dann aus (2)

$$P V = -2\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} k T V \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \ln \left( 1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k T}} \right) d\varepsilon. \quad (7)$$

Die Ausführung der Integration ergibt

$$P V = \frac{k T V}{\lambda^3} g(Z), \quad (8)$$

wo

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (9)$$

und

$$g(Z) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-\frac{5}{2}} e^{\frac{l\mu}{k T}} = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-\frac{5}{2}} (\lambda^3 Z)^l \quad (10)$$

ist. Gl. (10) definiert die Fugazität  $Z$ , die an dieser Stelle zweckmäßiger ist als das chemische Potential. Wir definieren weiter cluster-Integrale  $b_l$  durch die Gleichung

$$b_l = l^{-\frac{5}{2}} \lambda^3 l^{(l-1)}. \quad (11)$$

Diese Ausdrücke werden auch erhalten, wenn man in die allgemeine quantenstatistische Definition der cluster-Integrale<sup>16</sup> die SLATER-Summen des idealen BOSE-EINSTEIN-Gases einführt<sup>17</sup>. Aus Gl. (8), (10) und (11) folgt

$$P V = k T V \sum b_l Z^l. \quad (12)$$

Aus Gl. (8) erhält man ferner

$$\bar{N} = \frac{V}{\lambda^3} Z g'(Z) \quad (13)$$

mit

$$Z g'(Z) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-\frac{3}{2}} (\lambda^3 Z)^l. \quad (14)$$

Entsprechend ergibt sich aus (12)

$$\bar{N} = V \sum l b_l Z^l. \quad (15)$$

Gl. (12) stellt tatsächlich die der allgemeinen Gl. (I 84) entsprechende cluster-Entwicklung des idealen BOSE-EINSTEIN-Gases dar. Die vorstehende Ableitung macht jedoch die Berechtigung der Gl. (6) und die Einführung des Grenzüberganges  $V \rightarrow \infty$  nicht durchsichtig; sie bedarf daher einer strengeren Begründung, die wir in § 2 durchführen. Nehmen wir zunächst Gl. (12) in dem erwähnten Sinne als gegeben hin, so ist

<sup>16</sup> Siehe MÜNSTER, A.: Statistische Thermodynamik (im Druck).

<sup>17</sup> KAHN, B.: Diss. Utrecht 1938.

für das Auftreten eines Umwandlungspunktes nach der allgemeinen Theorie das Konvergenzverhalten der cluster-Entwicklung entscheidend. Setzen wir

$$b_l = f(l, T) b_0^l, \quad (16)$$

wo

$$f(l, T) = l^{-\frac{5}{2}} \lambda^{-3} \quad (17)$$

und

$$b_0 = \lambda^3 \quad (18)$$

ist, so ergibt sich für den Konvergenzradius, den wir mit  $Z^*$  bezeichnen,

$$b_0 Z^* = 1. \quad (19)$$

Die Reihe hat also (bei endlichen Temperaturen) einen endlichen Konvergenzradius. Da alle Koeffizienten positiv reell sind, liegt notwendig eine der den Konvergenzradius bestimmenden Singularitäten auf der positiven reellen Achse. Es findet daher bei der Fugazität

$$Z^* = \lambda^{-3} = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (20)$$

eine Umwandlung statt.

Die Gl. (12), (15), (16) und (19) gelten, mit geänderter Bedeutung der Größen  $b_l$ ,  $b_0$  und  $f(l, T)$  auch für die gewöhnliche Kondensation eines realen Gases. Tatsächlich besteht hier eine weitgehende Analogie, auf die zuerst KAHN und UHLENBECK<sup>18</sup> hingewiesen haben und die den Ausdruck „EINSTEIN-Kondensation“ wohl rechtfertigt. Die vorstehende Überlegung ergibt indessen lediglich die Existenz des Umwandlungspunktes. Es ist jetzt die Natur der Singularität zu untersuchen und daraus die Art der Umwandlung zu bestimmen. Diese Aufgabe, deren Lösung für die Kondensation realer Gase bisher nicht gelungen ist, bietet bei der EINSTEIN-Kondensation keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Es ist jedoch dazu notwendig, von den Grundgleichungen (2) und (3) auszugehen.

## 2. Strengere Begründung der cluster-Entwicklung. Diskussion der Singularität

Der mittlere Bruchteil der Teilchen, der sich im Grundzustand befindet, ist nach Gl. (3)

$$\frac{\bar{N}_1}{\bar{N}} = \frac{1}{\bar{N}} \frac{1}{e^{-\frac{\mu - \epsilon_1}{kT}} - 1}. \quad (21)$$

<sup>18</sup> KAHN, B., u. G. E. UHLENBECK: Physica, Haag **5**, 399 (1938).

Wegen (5) folgt daraus

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\bar{N}_1}{N} = \frac{1}{N} - \frac{1}{e^{\frac{\mu}{kT}} - 1}. \quad (22)$$

Es ist zweckmäßig, die Form des auf der rechten Seite dieser Gleichung stehenden Ausdruckes auch für endliche Systeme beizubehalten. Dazu setzen wir

$$\mu' = \mu - \varepsilon_1, \quad \nu = \mu'/kT, \quad \lim_{V \rightarrow \infty} \mu' = \mu. \quad (23)$$

Die entsprechende Verschiebung der Energieskala heben wir in der Notierung nicht besonders hervor. Wesentlich ist aber, daß beim Grenzübergang  $V \rightarrow \infty$  für  $T, \mu = \text{const}$  die Größe  $\nu$  nicht konstant bleibt\*. Wir können nun für die mittlere molekulare Dichte schreiben

$$\bar{\varrho} = V^{-1} \left[ (e^{-\nu} - 1)^{-1} + \sum_{k=2}^{M-1} \left( e^{-\nu + \frac{\varepsilon_k}{kT}} - 1 \right)^{-1} + \sum_{k=M}^{\infty} \left( e^{-\nu + \frac{\varepsilon_k}{kT}} - 1 \right)^{-1} \right], \quad (24)$$

wo  $M$  eine beliebige endliche positive ganze Zahl  $\geq 2$  ist. Wenn  $M$  hinreichend groß gewählt wird, kann man den letzten Term der rechten Seite mit beliebiger Genauigkeit durch ein Kontinuum approximieren. Wir bekommen dann

$$\bar{\varrho} = V^{-1} \left[ (e^{-\nu} - 1)^{-1} + \sum_{k=2}^{M-1} \left( e^{-\nu + \frac{\varepsilon_k}{kT}} - 1 \right)^{-1} + 2\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_{\varepsilon_M}^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \left( e^{-\nu + \frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right)^{-1} d\varepsilon \right]. \quad (25)$$

Multiplizieren wir beide Seiten dieser Gleichung mit  $(e^{-\nu} - 1)$  und gehen zur Grenze über, so verschwinden auf der rechten Seite die beiden ersten Terme und es wird  $\varepsilon_M \rightarrow 0$  für  $V \rightarrow \infty$ . Wir erhalten somit

$$\lim_{V \rightarrow \infty} (e^{-\nu} - 1) \bar{\varrho} = (e^{-\nu} - 1) \lambda^{-3} Z g'(Z). \quad (26)$$

Für  $\nu < 0$  bzw.  $Z < Z^*$  geht diese Gleichung in Gl. (13) über, womit die Korrektheit der früheren Überlegung bestätigt ist. Man bemerkt, daß die Benutzung des kontinuierlichen Eigenwertspektrums (6) bereits den Grenzübergang zum unendlich großen System impliziert. Die nach den Ergebnissen der allgemeinen Theorie zunächst überraschende

\* Dieser Grenzübergang ist bei LANDSBERG, Proc. Cambridge Philos. Soc. 50, 65 (1954), nicht korrekt formuliert.

Tatsache, daß die cluster-Entwicklung (12) ohne einen solchen Grenzübergang eine Singularität und damit den Umwandlungspunkt liefert, findet so ihre Erklärung.

Wir gehen nun zur Untersuchung der Singularität über. Aus Gl. (24) folgt zunächst, daß für endliche Systeme  $\nu < 0$  sein muß. In den damit zugelassenen Wertebereich ist dann  $\bar{q}$  bzw.  $PV$  eine durchweg reguläre Funktion von  $\mu$ , wie es nach der allgemeinen Theorie sein muß. Nur für  $V \rightarrow \infty$  kann  $\nu$  den Wert Null annehmen; aus (10), (20) und (23) ergibt sich, daß dann auch  $\mu/kT = 0$  ist und dieser Wert der Singularität der cluster-Entwicklung bzw. der Funktion  $g(Z)$  entspricht. Die Funktion

$$g(\nu) \equiv g\left(\frac{5}{2}, \nu\right) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-\frac{5}{2}} e^{l\nu} \quad (27)$$

die das analytische Verhalten der cluster-Entwicklung bestimmt, ist für  $\nu < 0$  regulär und hat an der Stelle  $\nu = 0$  einen Verzweigungspunkt. Das gleiche gilt für die Ableitungen, von denen

$$g'(\nu) \equiv g\left(\frac{3}{2}, \nu\right) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-\frac{3}{2}} e^{l\nu} \quad (28)$$

ebenso wie  $g(\nu)$ , an der Stelle  $\nu = 0$  endlich ist, während

$$g''(\nu) \equiv g\left(\frac{1}{2}, \nu\right) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-\frac{1}{2}} e^{l\nu} \quad (29)$$

und alle höheren Ableitungen hier unendlich werden. In der Umgebung der singulären Stelle gelten, wie ROBINSON<sup>19</sup> gezeigt hat, die Entwicklungen

$$g(\nu) \equiv g\left(\frac{5}{2}, \nu\right) = 2,36(-\nu)^{\frac{3}{2}} + 1,34 + 2,61\nu - 0,730\nu^2 - \dots, \quad (30)$$

$$g'(\nu) \equiv g\left(\frac{3}{2}, \nu\right) = -3,54(-\nu)^{\frac{1}{2}} + 2,61 - 1,46\nu - 0,104\nu^2 - \dots, \quad (31)$$

$$g''(\nu) \equiv g\left(\frac{1}{2}, \nu\right) = 1,77(-\nu)^{-\frac{1}{2}} - 1,46 - 0,208\nu + \dots \quad (32)$$

Es sei nun  $v = V/\bar{N}$  das mittlere Volumen pro Molekül. Wir definieren

$$v_c = \frac{\lambda^3}{g'(0)} = \frac{\lambda^3}{2,61} \quad (33)$$

und zeigen zunächst, daß an der Stelle  $\nu = 0$  notwendig  $v \leq v_c$  ist. Dazu schreiben wir Gl. (25) in einer etwas vereinfachten Form. Wir setzen

$$\sum_{k=2}^{M-1} \left( e^{-\nu + \frac{e_k}{kT}} - 1 \right)^{-1} = f(V) \quad (34)$$

und haben dann

$$\lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} (e^{-\nu} - 1) f(V) = 0. \quad (35)$$

<sup>19</sup> ROBINSON, J. E.: Phys. Rev. **83**, 678 (1951).



Ferner schreiben wir

$$2\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{\varepsilon_M}^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \left( e^{-\nu + \frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right)^{-1} d\varepsilon = \lambda^{-3} g'(\nu) + \varphi(V), \quad (36)$$

wo

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \varphi(V) = 0 \quad (37)$$

ist. Da wir jetzt nur den Fall  $0 \leq -\nu \ll 1$  betrachten, können wir  $e^{-\nu}$  entwickeln und mit dem linearen Gliede abbrechen. Dann wird

$$-\nu \bar{N} = 1 - \nu \lambda^{-3} \bar{N} v g'(\nu) - \nu [f(V) + \varphi(V)]. \quad (38)$$

Führen wir hier die Entwicklung (31) ein, so erhalten wir

$$\nu \bar{N} = -1 + \frac{\nu \bar{N} v}{\lambda^3} \left[ \frac{\lambda^3}{v_c} - 3,54 (-\nu)^{\frac{1}{2}} \right] + \nu f(V) + \nu \varphi(V). \quad (39)$$

Man sieht nun leicht, daß für  $\nu=0$  (d.h.  $\mu/kT=0$ ,  $V \rightarrow \infty$ ) nicht  $\nu > v_c$  sein kann. Schreiben wir nämlich mit der Annahme  $\nu > v_c$  Gl. (39) in der Form

$$\bar{\varrho} \left( 1 - \frac{\nu}{v_c} \right) = -(V\nu)^{-1} - 3,54 \lambda^{-3} (-\nu)^{\frac{1}{2}} + V^{-1} f(V) + V^{-1} \varphi(V), \quad (40)$$

so steht auf der linken Seite eine negative endliche Größe. Setzen wir nun  $\mu/kT=0$ , so verschwinden beim Grenzübergang  $V \rightarrow \infty$  auf der rechten Seite der zweite und der letzte Term, während die beiden anderen positiven Grenzwerte (einschließlich Null) zustreben. Die Gleichung ist daher nicht mehr erfüllt und die Behauptung bewiesen. Es folgt, daß bei gegebener Temperatur  $v_c$  das mittlere Volumen pro Molekül ist, für welches (bei dem unendlich großen System)  $\nu=0$  bzw.  $Z=Z^*$  wird. Die entscheidende Frage ist nun, wie  $\nu$  gegen Null geht, wenn wir für  $\mu/kT=0$  zur Grenze  $V \rightarrow \infty$  übergehen. Führen wir diesen Grenzübergang in Gl. (39) aus, so verschwindet auf der rechten Seite der letzte Term, während der vorletzte einem negativen endlichen Grenzwert zustrebt und  $\nu \rightarrow v_c$  geht. Es folgt daher

$$-\nu = O(\bar{N}^{-\frac{1}{2}}) \quad (\mu/kT=0, V \rightarrow \infty). \quad (41)$$

Wir betrachten jetzt die Ableitungen des thermodynamischen Potentials  $PV$  nach  $\mu$  an der Stelle  $\mu=0$ . Aus Gl. (39) haben wir

$$\frac{1}{V} \frac{\partial(PV)}{\partial \mu} = \bar{\varrho} = \lambda^{-3} g'(0) - 3,54 \lambda^{-3} (-\nu)^{\frac{1}{2}} - (V\nu)^{-1} + \left. \begin{aligned} &+ V^{-1} [f(V) + \varphi(V)]. \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

Mit Benutzung von Gl. (33), (34) und (41) folgt daraus

$$\bar{\varrho} = v_c^{-1} - O(\bar{N}^{-\frac{1}{2}}) \quad (\mu/kT=0, V \rightarrow \infty). \quad (43)$$

Es wird somit

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \bar{\varrho} = v_c^{-1} \quad (\mu/kT = 0) \quad (44)$$

in Übereinstimmung mit dem früheren Resultat. Durch Differentiation der Gl. (42) erhält man in analoger Weise

$$\frac{\partial \bar{\varrho}}{\partial \mu} = O(\bar{N}^{\frac{1}{2}}) \quad (\mu/kT = 0, V \rightarrow \infty), \quad (45)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{\varrho}}{\partial \mu^2} = O(\bar{N}) \quad (\mu/kT = 0, V \rightarrow \infty) \quad (46)$$

und allgemein

$$\frac{1}{V} \frac{\partial^n (P V)}{\partial \mu^n} = O(\bar{N}^{\frac{1}{2}(2n-3)}) \quad (\mu/kT = 0, V \rightarrow \infty, n \geq 2). \quad (47)$$

### 3. Die Umwandlungstemperatur.

#### Die innere Energie und ihre Abhängigkeit von der Temperatur

Bisher haben wir lediglich die Isothermen der EINSTEIN-Kondensation betrachtet. Aus Gl. (20) bzw. (33) sieht man aber, daß die Umwandlung sich auch erreichen läßt, indem man bei vorgegebener Fugazität bzw. vorgegebenem Volumen die Temperatur erniedrigt. Man kann also (für das unendlich große System) eine Umwandlungstemperatur  $T_c$  definieren durch

$$T_c = \frac{\hbar^2}{2\pi m k} Z^{\frac{2}{3}} \quad (48)$$

oder

$$T_c = \frac{\hbar^2}{2\pi m k} (2,61 v)^{-\frac{2}{3}}. \quad (49)$$

In Verbindung mit Gl. (33) ergibt sich daraus die bemerkenswerte Beziehung (für  $T \geq T_c$ ,  $v \geq v_c$ )

$$\left[ \frac{T}{T_c(v)} \right]^{\frac{3}{2}} = \frac{v}{v_c(T)} = 2,61 \left( \frac{2\pi m k T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (50)$$

Für  $T \leq T_c$  gilt eine einfache Beziehung zwischen der Temperatur und dem Bruchteil der Teilchen, der sich im Grundzustand befindet<sup>20</sup>. Wir schreiben zunächst die Gl. (38) mit Benutzung von (21) in der Form

$$\bar{N} = \bar{N}_1 + V \lambda^{-3} g'(v) + f(V) + \varphi(V). \quad (51)$$

Mit (33) wird daraus

$$1 = \frac{\bar{N}_1}{\bar{N}} + \frac{v}{v_c} \frac{g'(v)}{g'(0)} + \bar{N}^{-1} [f(V) + \varphi(V)]. \quad (52)$$

<sup>20</sup> LONDON, F.: Phys. Rev. **54**, 947 (1938).

Gehen wir an der Stelle  $\mu/kT=0$  zur Grenze  $V \rightarrow \infty$  über, so folgt mit (33) und (50)

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\bar{N}_1}{\bar{N}} = 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (T \leq T_c). \quad (53)^*$$

Für die mittlere Energie gilt allgemein

$$\bar{E} = k T^2 \left[ \frac{\partial (P V / k T)}{\partial T} \right]_{V, \mu/T}. \quad (54)$$

Für  $T > T_c$  kann diese Gleichung unmittelbar mit Hilfe von Gl. (8) ausgewertet werden. Man erhält dann

$$\bar{E} = \frac{3}{2} k T V \lambda^{-3} g(v). \quad (55)$$

Für die Ableitungen der mittleren Energie nach der Temperatur bei konstanten  $\mu/T$  ergibt sich

$$\left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{V, \mu/T} = \frac{15}{4} k V \lambda^{-3} g(v) \quad (56)$$

und

$$\left( \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial T^2} \right)_{V, \mu/T} = \frac{45}{8} k T^{-1} V \lambda^{-3} g(v). \quad (57)$$

Eine andere Temperaturabhängigkeit erhält man, wenn an Stelle der Größe  $\mu/T$  das Volumen pro Molekül konstant gehalten wird. Wir führen die ziemlich umständliche Umrechnung auf die unabhängige Variable  $v$  (die statistisch einer Rücktransformation auf die kleine kanonische Gesamtheit entspricht) hier nicht durch<sup>21</sup> und geben nur das Resultat an. Es ergibt sich

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N k T (1 - 0,177 \lambda^3 v^{-1} - 0,003 \lambda^6 v^{-2} - \dots), \quad (58)$$

$$\left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{N, v} = \frac{3}{2} N k (1 + 0,088 \lambda^3 v^{-1} + 0,007 \lambda^6 v^{-2} + \dots), \quad (59)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial T^2} \right)_{N, v} = \frac{3}{2} - N k T^{-1} (0,133 \lambda^3 v^{-1} + 0,02 \lambda^6 v^{-2} + \dots). \quad (60)$$

Für  $T \leq T_c$  muß wieder eine genauere Untersuchung durchgeführt werden, bei der man von Gl. (2) auszugehen hat. Mit Gl. (54) folgt daraus zunächst

$$\bar{E} = \sum_k \varepsilon_k \left( e^{-v + \frac{\varepsilon_k}{kT}} - 1 \right)^{-1}. \quad (61)$$

\* Da sich im Rahmen der großen kanonischen Gesamtheit Temperaturen  $T < T_c$  nicht definieren lassen (s. weiter unten), gilt die obige Ableitung streng nur für  $T = T_c$ . Der Beweis, daß Gl. (53) auch für  $T < T_c$  korrekt ist, erfordert die Benutzung der kleinen kanonischen Gesamtheit. Vgl. die analogen Verhältnisse bei Gl. (66) und (67).

<sup>21</sup> Sie findet sich bei J. E. MAYER u. M. GOEPPERT-MAYER, Statistical Mechanics. New York 1940.

Diese Gleichung schreiben wir

$$\frac{\bar{E}}{V} = V^{-1} \left\{ \varepsilon_1 (e^{-\nu} - 1)^{-1} + \sum_{k=2}^{M-1} \varepsilon_k \left( e^{-\nu + \frac{\varepsilon_k}{kT}} - 1 \right)^{-1} + 2\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_{\varepsilon_M}^{\infty} \varepsilon^{\frac{3}{2}} \left( e^{-\nu + \frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right)^{-1} d\varepsilon \right\} \quad (62)$$

Wir setzen nun

$$2\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_{\varepsilon_M}^{\infty} \varepsilon^{\frac{3}{2}} \left( e^{-\nu + \frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right)^{-1} d\varepsilon = \frac{3}{2} kT V \lambda^{-3} g(\nu) + \varphi^*(V), \quad (63)$$

wo

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \varphi^*(V) = 0 \quad (64)$$

ist. Dann wird aus (62)

$$\frac{\bar{E}}{V} = V^{-1} \left\{ \varepsilon_1 (e^{-\nu} - 1)^{-1} + \sum_{k=2}^{M-1} \varepsilon_k \left( e^{-\nu + \frac{\varepsilon_k}{kT}} - 1 \right)^{-1} + \frac{3}{2} kT V \lambda^{-3} g(\nu) + \varphi^*(V) \right\} \quad (65)$$

Gehen wir zur Grenze über, so folgt für  $T > T_c$  (da dann  $\nu < 0$  ist) wieder Gl. (55). Für  $T = T_c$  wird nach Gl. (48) beim Grenzübergang  $\nu = 0$ , und es folgt

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\bar{E}}{V} = \frac{3}{2} kT_c \lambda^{-3} g(0) = \frac{3}{2} \cdot 1,34 kT_c \left( \frac{2\pi m kT_c}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (66)$$

Für gegebenes  $Z$  können Temperaturen  $T < T_c$  nach Gl. (48) grundsätzlich nicht erreicht werden, weil  $Z$  jeweils für  $T_c$  einen maximalen Wert erreicht, der nicht überschritten werden kann\*. Wohl aber ist dies möglich, wenn  $\nu$  als unabhängige Variable gewählt wird, da hier eine derartige Beschränkung nicht existiert. In diesem Falle muß jedoch der Grenzübergang mit Hilfe der kleinen kanonischen Gesamtheit durchgeführt werden<sup>22</sup>, \*\*. Man erhält

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{\bar{E}}{V} = \frac{3}{2} \cdot 1,34 kT \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \left( \frac{\mu}{kT} = 0, \quad T \leq T_c \right). \quad (67)$$

\* Wir kommen auf diesen Punkt in § 4 zurück.

\*\* Die Ansicht von LANDSBERG, Proc. Cambridge Philos. Soc. **50**, 65 (1954), daß die Rechnungen von DE GROOT u. Mitarb. implizit auf der großen kanonischen Gesamtheit basieren, ist unzutreffend und wohl durch den oben erwähnten unkorrekten Grenzübergang in der LANDSBERGSchen Arbeit zu erklären (vgl. Fußnote \* auf S. 201).

<sup>22</sup> GROOT, S. R. DE, G. J. HOOYMAN u. C. A. TEN SELDAM: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **203**, 266 (1950).

Mit dem Einsetzen der EINSTEIN-Kondensation hängt daher die Energiedichte nur noch von der absoluten Temperatur ab. Sie bleibt somit bei einer isothermen Kompression konstant.

Das Verhalten der Ableitungen von  $\bar{E}$  nach der Temperatur hängt wieder davon ab, welche Zustandsvariablen konstant gehalten werden. Da für alle Umwandlungstemperaturen  $\mu/T = 0$  ist, folgt, daß man durch Abkühlung bei konstantem  $\mu/T$  überhaupt keine Umwandlung erreicht. Die Funktion  $\bar{E} = \bar{E}(T)_{\mu/T}$  ist also stets regulär und liefert keine Aussagen über die Umwandlungstemperatur der EINSTEIN-Kondensation. Dieses zunächst etwas befremdende Ergebnis erklärt sich dadurch, daß, wie wir hier nicht beweisen wollen<sup>23</sup>, die Abhängigkeit der Größe  $\mu/T$  von  $T$  und  $v$  durch eine Gleichung der Form

$$\mu/T = f(\lambda^3 v^{-1}) \quad (68)$$

gegeben ist. Da aber nach Gl. (49) im Umwandlungspunkt  $\lambda^3 v^{-1} = 2,61$  ist, kann derselbe durch Abkühlung bei konstantem  $\mu/T$  niemals erreicht werden. Für die Ableitungen bei konstantem  $V/N$  folgt aus Gl. (67) und (49)

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{N,V} = 1,93 k \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (69)$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial T^2}\right)_{N,V} = 2,89 k T^{-1} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad (70)$$

wo  $\varepsilon$  die mittlere Energie pro Teilchen ist. Der Vergleich mit Gl. (58) bis (60) zeigt, daß bei konstantem Volumen für  $T = T_c$   $\bar{\varepsilon}$  und  $\partial \bar{\varepsilon} / \partial T$  stetig sind, während  $\partial^2 \bar{\varepsilon} / \partial T^2$  eine endliche Unstetigkeit besitzt.

#### 4. Die EINSTEIN-Kondensation als anomale Umwandlung I. Ordnung

Das zuletzt erwähnte Ergebnis, das in neueren Arbeiten<sup>24, 25</sup> stark in den Vordergrund gerückt wird, ist für das Verständnis der thermodynamischen Natur der EINSTEIN-Kondensation nur von untergeordneter Bedeutung. Insbesondere ist die daraus abgeleitete Bezeichnung als „Umwandlung III. Ordnung“<sup>26</sup> unzutreffend\*. Die EHRENFESTSche Klassifizierung der Umwandlungen hat nämlich nur einen Sinn im

\* Das ergibt sich schon daraus, daß  $C_p$  (die Molwärme bei konstantem Druck) im Umwandlungspunkt unendlich wird [L. GOLDSTEIN, J. Chem. Phys. **14**, 276 (1946)]. Andererseits zeigt für die Entmischung einer binären Lösung, also eine typische Umwandlung I. Ordnung, die  $C_v(T)$ -Kurve die charakteristische Gestalt eines  $\lambda$ -Punktes [K. FUCHS, Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **179**, 340 (1942)].

<sup>23</sup> Vgl. J. E. MAYER u. M. GOEPPERT-MAYER, Statistical Mechanics. New York 1940.

<sup>24</sup> GROOT, S. R. DE, G. J. HOOYMAN u. C. A. TEN SELDAM: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **203**, 266 (1950).

<sup>25</sup> LANDSBERG, P. T.: Proc. Cambridge Philos. Soc. **50**, 65 (1954).

<sup>26</sup> HAAR, D. TER: Elements of Statistical Mechanics. New York 1954.



Rahmen einer thermodynamischen Beschreibung, die zwei intensive Parameter als unabhängige Variable verwendet. Da wir die Theorie auf der Grundlage der großen kanonischen Gesamtheit entwickelt haben und somit als unabhängige Variable  $T$  und  $\mu$ , bzw.  $Z$ , benutzen, erhalten wir unmittelbar die Einordnung in das EHRENFESTSche Schema, wobei allerdings mit der Möglichkeit von Zwischentypen zu rechnen ist.

Wir betrachten zunächst die Isothermen. Die  $P$ - $Z$ -Isothermen des idealen BOSE-EINSTEIN-Gases sind durch Gl. (12) gegeben. Sie brechen jeweils im Punkte

$$P = 1,34 kT \lambda^{-3} \quad (71)$$

ab, in dem die EINSTEIN-Kondensation einsetzt. Die  $P$ - $v$ -Isothermen, die sich daraus nach bekannten Methoden<sup>27, 28</sup> berechnen lassen, zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die entsprechenden Isothermen eines realen Gases in der Umgebung des Kondensationspunktes. Zwei wesentliche Unterschiede sind jedoch hervorzuheben. Einmal brechen die Isothermen mit dem horizontalen Stück ab; es fehlt der der flüssigen Phase entsprechende Zweig. Zum anderen erfolgt die Annäherung an den horizontalen Verlauf stetig, während sie bei realen Gasen, jedenfalls in einiger Entfernung vom kritischen Punkt, unstetig ist.

Da nach der allgemeinen Theorie die Umwandlungen eine spezielle Art von Schwankungserscheinungen darstellen, haben wir diese jetzt für den Umwandlungspunkt zu untersuchen. Für das mittlere relative Schwankungsquadrat der molekularen Dichte gilt allgemein<sup>28</sup>

$$\frac{(\bar{q} - q)^2}{\bar{q}^2} = \frac{1}{N} \frac{kT}{\bar{q}} \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial \mu} \right)_T. \quad (72)$$

In Verbindung mit Gl. (45) folgt daraus

$$\frac{(\bar{q} - \bar{q})^2}{\bar{q}^2} = O(N^{-\frac{2}{3}}) \quad (\mu/kT = 0, V \rightarrow \infty). \quad (73)$$

Ferner ist nach Gl. (45)

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\partial \mu}{\partial \bar{q}} = 0 \quad (\mu/kT = 0). \quad (74)$$

An der Stelle  $\mu/kT = 0$  bzw.  $Z = Z^*$  wird somit die Grenze des Stabilitätsbereiches erreicht. Das relative mittlere Schwankungsquadrat der molekularen Dichte verschwindet zwar für  $\bar{N} \rightarrow \infty$ , aber von kleinerer Ordnung als  $\bar{N}^{-1}$ . Da bei einer Umwandlung I. Ordnung das relative mittlere Schwankungsquadrat, wie früher gezeigt, für  $\bar{N} \rightarrow \infty$  einem

<sup>27</sup> MAYER, J. E., u. M. GOEPPERT-MAYER: Statistical Mechanics. New York 1940.

<sup>28</sup> MÜNSTER, A.: Statistische Thermodynamik (im Druck).

endlichen Grenzwert zustrebt, kann das obige Ergebnis nur bedeuten, daß zu der ursprünglichen benachbarte Phasen (d.h. Phasen, die sich von der ursprünglichen beliebig wenig unterscheiden) gebildet werden. Daraus folgt unmittelbar, daß zwischen den koexistierenden Phasen keine endliche Grenzflächenspannung bestehen kann. Wir können daher das dem horizontalen Stück der  $P$ - $v$ -Isothermen entsprechende Zustandsgebiet als „quasi-heterogenes Gebiet“ bezeichnen. Es ist erwähnenswert, daß die Möglichkeit eines Gleichgewichtes zwischen benachbarten Phasen bereits von GIBBS<sup>29</sup> bemerkt wurde, der sie jedoch als unwahrscheinlich betrachtet und nicht weiter untersucht hat. Schließlich muß hier nochmals erwähnt werden, daß die  $P$ - $v$ -Isothermen mit horizontaler Tangente in den Umwandlungspunkt einmünden und entsprechend  $\partial Q/\partial \mu$  sich stetig dem Wert Unendlich nähert.

Eine Umwandlung der beschriebenen Art ist von MAYER und STREETER<sup>30</sup> als anomale Umwandlung I. Ordnung bezeichnet worden. Ihr Auftreten ist zuerst von MAYER und HARRISON<sup>31</sup> bei der Kondensation der realen Gase in einem gewissen Temperaturbereich unterhalb des kritischen Punktes vermutet worden, hat sich für diesen Fall jedoch bisher weder theoretisch noch experimentell sicher nachweisen lassen<sup>32</sup>. Dagegen ist die Charakterisierung der EINSTEIN-Kondensation als anomale Umwandlung I. Ordnung eine strenge Folgerung aus der Theorie.

Wir haben jetzt noch die Schwankungen der Energiedichte zu betrachten. Für das mittlere relative Schwankungsquadrat gilt<sup>33</sup>

$$\frac{(\overline{E/V} - \overline{\overline{E/V}})^2}{(\overline{\overline{E/V}})^2} = \frac{kT^2}{V(\overline{\overline{E/V}})^2} \left( \frac{\partial (\overline{\overline{E/V}})}{\partial T} \right)_{\mu/T}. \quad (75)$$

Aus Gl. (65) erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial (\overline{\overline{E/V}})}{\partial T} = & \frac{\varepsilon_1^2}{V k T^2 (e^{-\nu} - 1)^2} + \sum_{k=2}^{M-1} \frac{\varepsilon_k^2}{V k T^2 \left( e^{-\nu + \frac{\varepsilon_k}{kT}} - 1 \right)^2} \\ & + \frac{15}{4} k \lambda^{-3} g(\nu) + \frac{1}{V} \frac{\partial \varphi^*(V)}{\partial T}. \end{aligned} \right\} \quad (76)$$

Setzen wir dies in Gl. (75) ein und gehen an der Stelle  $\mu/kT=0$  zur Grenze über, so folgt

$$\frac{(\overline{\overline{E/V}} - \overline{\overline{\overline{E/V}}})^2}{(\overline{\overline{\overline{E/V}}})^2} = O(\overline{N}-1). \quad (77)$$

<sup>29</sup> GIBBS, J. W.: On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. Collected Works, vol. I, p. 106. New Haven 1948.

<sup>30</sup> MAYER, J. E., u. S. F. STREETER: J. Chem. Phys. **7**, 1049 (1939).

<sup>31</sup> MAYER, J. E., u. S. F. HARRISON: J. Chem. Phys. **6**, 87 (1938).

<sup>32</sup> Vgl. etwa die zusammenfassende Darstellung von J. E. MAYER, Comptes Rendus 2<sup>e</sup> Réunion „Changements de Phases“, Paris 1952.

<sup>33</sup> MÜNSTER, A.: Statistische Thermodynamik (im Druck).

Das mittlere relative Schwankungsquadrat der Energiedichte verschwindet somit im Umwandlungspunkt wie  $\bar{N}^{-1}$ , d.h. von der gleichen Ordnung wie im homogenen Gebiet. Dieses Ergebnis scheint auf den ersten Blick der allgemeinen Theorie zu widersprechen, bildet aber tatsächlich eine Bestätigung derselben. Aus Gl. (67) folgt nämlich, daß alle koexistierenden Phasen die gleiche Energiedichte besitzen. Unter diesen Umständen kann daher, wenn die Verknüpfung von Phasenumwandlungen und Schwankungserscheinungen, welche die Grundlage der allgemeinen Theorie bildet, richtig ist, hier im Umwandlungspunkt keine zusätzliche Schwankung der Energiedichte auftreten. Es handelt sich dabei um eine spezielle Eigentümlichkeit der EINSTEIN-Kondensation.

Das vorstehende Ergebnis läßt sich noch auf einem anderen Wege ableiten. Da bei der anomalen Umwandlung I. Ordnung benachbarte Phasen gebildet werden, läßt sich darauf die generalisierte CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gl. (I 86) anwenden, wenn man den Differenzenquotienten auf der rechten Seite durch einen Differentialquotienten ersetzt. Wir haben also

$$\frac{d(\mu^*/T_c)}{d(1/T_c)} = - \left( \frac{\partial(\bar{E}/V)}{\partial \bar{Q}} \right)_{\mu, T, \tau} \quad (78)$$

und

$$\frac{d\mu^*}{dT_c} = - \left( \frac{\partial(S/V)}{\partial \bar{Q}} \right)_{\mu, T} \quad (79)$$

wo  $S$  die Entropie bezeichnet. Da für alle  $T_c$   $\mu^*/T_c = 0$  ist, verschwindet die linke Seite und es folgt für das quasi-heterogene Gebiet

$$\left. \begin{array}{l} \bar{E}/V = \text{const} \\ S/V = \text{const} \end{array} \right\} \quad \text{für } T = \text{const.} \quad (80)$$

Die letzte Beziehung, nach der alle koexistierenden Phasen die gleiche Entropiedichte besitzen, läßt sich ebenfalls leicht direkt bestätigen. Durch Integration von Gl. (69) findet man nämlich (da die Entropie am absoluten Nullpunkt, wo sich alle Moleküle im untersten Quantenzustand befinden, Null ist)

$$\frac{S}{\bar{N}} = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT = 1,29 \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (T \leq T_c) \quad (81)$$

und daraus mit Gl. (49)

$$S = 3,36 k \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad (v \leq v_c) \quad (82)$$

in Übereinstimmung mit Gl. (80).

Schließlich ist noch eine spezielle Eigenschaft der EINSTEIN-Kondensation die Tatsache, daß die Grenze des quasi-heterogenen Gebietes mit der Grenze des Zustandsfeldes zusammenfällt. Da das quasi-

heterogene Gebiet in einer Darstellung mit zwei intensiven Parametern zu einer Linie (der Koexistenzkurve) entartet, ergibt sich unmittelbar, daß die  $P$ - $Z$ -Isothermen bei der Fugazität  $Z^*$  enden und die diese Endpunkte verbindende Koexistenzkurve das Zustandsfeld begrenzt. Das Verhalten im quasi-heterogenen Gebiet kann also, wie erwähnt, in dieser Darstellung nicht erfaßt werden.

Der hier verwendete Phasenbegriff, der gewissermaßen auf einem Grenzübergang beruht, erscheint zunächst sehr formal. Tatsächlich ist der Begriff benachbarter Phasen in der Thermodynamik durchaus geläufig bei der Behandlung von Systemen in äußeren Feldern (z.B. Gravitationsfeld)<sup>34</sup>. Allerdings liegen hier die Verhältnisse insofern einfacher, als einmal die Phasen (durch die Wirkung des Feldes) räumlich getrennt sind, zum anderen das Potential des Feldes als zusätzliche Variable auftritt, die für jede Phase einen anderen Wert besitzt. Wir betrachten diese beiden Punkte kurz für die EINSTEIN-Kondensation.

Da wir weder Grenzflächenspannung noch äußeres Feld haben, sind die Phasen räumlich nicht getrennt. Ein Punkt in dem horizontalen Stück der  $P$ - $v$ -Isothermen repräsentiert, wie im Falle der gewöhnlichen Kondensation, das Gemisch der koexistierenden Phasen welches die Dichte  $v^{-1}$  besitzt. Gleichzeitig stellt er aber auch die reine Phase der Dichte  $v^{-1}$  dar. Dieselbe ist makroskopisch durch diese Dichte, in atomarer Beschreibung durch den Bruchteil der im Grundzustand befindlichen Teilchen

$$\frac{N_1}{N} = 1 - \frac{v}{v_c} \quad (v < v_c) \quad (83)$$

charakterisiert. Dieser Sachverhalt hat zur Folge, daß das System sich im quasi-heterogenen Gebiet ohne Einführung von zusätzlichen Variablen (d.h. in gleicher Weise wie das homogene System) thermodynamisch beschreiben läßt. Andererseits ist aber die Beschreibung mit Hilfe des Phasenbegriffes konsistent durchführbar, wie wir bereits am Beispiel der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung gezeigt haben. Insbesondere bedeutet die Koexistenz von unendlich vielen benachbarten Phasen keinen Widerspruch zur Phasenregel. Diese folgt bekanntlich aus der Gültigkeit der GIBBS-DUHEMSchen Gleichung für jede Phase. Wir haben hier also ein System von unendlich vielen Gleichungen der Form

$$\left. \begin{aligned} (S/V)' dT - dP + q' d\mu &= 0 \\ (S/V)'' dT - dP + q'' d\mu &= 0 \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (84)$$

Der letzte Term der linken Seite verschwindet, da im quasi-heterogenen Gebiet für alle Temperaturen  $\mu = 0$  ist. Wegen Gl. (80) reduziert

<sup>34</sup> Vgl. z.B. GUGGENHEIM, E. A.: Thermodynamics. Amsterdam 1950.

sich daher das System auf die eine Gleichung

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S}{V}, \quad (85)$$

welche die Temperaturabhängigkeit des „Sättigungsdruckes“ bestimmt. Sie stellt die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung der EINSTEIN-Kondensation dar. Das Ergebnis läßt sich naturgemäß auch unmittelbar mit Hilfe der oben benutzten Überlegung ableiten. Die vorstehende Ableitung zeigt jedoch, daß hier keine Beschränkung in bezug auf die Zahl der koexistierenden Phasen besteht.

### 5. Systeme von beliebiger Dimensionszahl

Die hier benutzte Methode läßt sich ohne weiteres für Systeme von  $n$  Dimensionen verallgemeinern. Die Eigenwerte eines Teilchens in einem  $n$ -dimensionalen kubischen Behälter der Kantenlänge  $L$  sind

$$\varepsilon_k = \frac{\varepsilon_1}{n} \sum_{i=1}^n k_i^2 \quad (86)$$

mit

$$\varepsilon_1 = \frac{n \hbar^2}{8mL^2}. \quad (87)$$

Die Approximation durch das kontinuierliche Spektrum lautet hier

$$g(\varepsilon) = C \left( \frac{8mL^2}{\hbar^2} \right)^{\frac{n}{2}} \varepsilon^{\frac{n}{2}-1}, \quad (88)$$

wo  $C$  ein Faktor ist, der nur von der Dimensionszahl abhängt. Aus (2) und (88) folgt, mit einer neuen Konstanten  $C'$ , als Verallgemeinerung von Gl. (8)

$$P V = C' \frac{\hbar T V}{\lambda^n} \sum_{l=1}^{\infty} l^{-\left(\frac{n}{2}+1\right)} (\lambda^n Z)^l, \quad (89)$$

wo  $V = L^n$  gesetzt ist. Definiert man cluster-Integrale

$$b_l = l^{-\left(\frac{n}{2}+1\right)} \lambda^{n(l-1)} C', \quad (90)$$

so erhält man wieder die cluster-Entwicklung (12). An Stelle der Gl. (17) und (18) haben wir jetzt zu setzen

$$f(l, T) = l^{-\left(\frac{n}{2}+1\right)} \lambda^{-n} C', \quad b_0 = \lambda^n. \quad (91)$$

Für den Konvergenzradius der cluster-Entwicklung gilt dann wieder Gl. (19). Es folgt somit, daß in jedem Falle bei der Fugazität

$$Z^* = \lambda^{-n} = \left( \frac{2\pi m \hbar T}{\hbar^2} \right)^{\frac{n}{2}} \quad (92)$$

eine Umwandlung stattfindet.



Für  $n = 2$  und  $n = 1$  wird an der Stelle  $Z^*$  die mittlere Dichte  $\bar{q}$  unendlich. Das bedeutet, daß hier das horizontale Stück der  $P$ - $v$ -Isothermen zu einem Punkt entartet und der Umwandlungspunkt an den Rand des Zustandsfeldes gerückt ist. Die übliche Ausdrucksweise, daß ein- und zweidimensionale Systeme keine Umwandlung zeigen, ist daher nicht ganz korrekt. Sie ist auch deshalb unzweckmäßig, weil das beschriebene Verhalten nichts zu tun hat mit der Tatsache, daß die thermodynamischen Funktionen nicht separierbarer eindimensionaler klassischer Systeme durchweg analytisch sind.

Wir betrachten nun noch kurz den Fall  $n > 3$ . Aus der Ableitung der Gl. (41) sieht man, daß der entscheidende Faktor die Funktion  $g\left(\frac{n}{2}, v\right)$  ist. Die allgemeine Entwicklung dieser Funktion an der Stelle  $v = 0$  lautet<sup>35</sup>

$$g\left(\frac{n}{2}, v\right) = \Gamma\left(1 - \frac{n}{2}\right)(-v)^{\frac{n}{2}-1} + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j!} \zeta\left(\frac{n}{2} - j\right)(-v)^j, \quad (93)$$

wo  $\zeta\left(\frac{n}{2} - j\right)$  die RIEMANNSCHE  $\zeta$ -Funktion ist. Es folgt daher

$$-v = O(\bar{N}^{-\frac{1}{2}}) \quad (\mu/kT = 0, V \rightarrow \infty, n > 3). \quad (94)$$

Daraus erhält man weiter

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \mu} = O(\bar{N}^0) \quad (\mu/kT = 0, V \rightarrow \infty, n > 3) \quad (95)$$

und mit Benutzung von Gl. (72)

$$\frac{(\bar{q} - \bar{q}^2)^2}{\bar{q}^2} = O(\bar{N}^{-1}) \quad (\mu/kT = 0, V \rightarrow \infty, n > 3). \quad (96)$$

Für  $n > 3$  verschwindet somit das mittlere relative Schwankungsquadrat der molekularen Dichte an der Stelle  $\mu/kT = 0$  wie  $\bar{N}^{-1}$ . Nach der allgemeinen Theorie besagt dies, daß die EINSTEIN-Kondensation für  $n > 3$  den Charakter einer Umwandlung höherer Ordnung besitzt. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß nach LANDSBERG<sup>36</sup> für  $n > 3$  die Größe  $\left(\frac{\partial^2 \bar{e}}{\partial T^2}\right)_{N,V}$  im Umwandlungspunkt eine unendliche Unstetigkeit hat. Da somit der Charakter der EINSTEIN-Kondensation durch die Form des Eigenwertspektrums beeinflusst wird, erscheint eine Deutung des  $\lambda$ -Punktes beim Helium auf dieser Grundlage im Prinzip durchaus denkbar.

<sup>35</sup> ROBINSON, J. E.: Phys. Rev. **83**, 678 (1951).

<sup>36</sup> LANDSBERG, P. T.: Proc. Cambridge Philos. Soc. **50**, 65 (1954).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Heidelberg

## Zur Streuung von Teilchen mit dem Spin $\frac{1}{2}$ \*

### Teil I: Relativistische Behandlung der Streuung

Von

BERTHOLD STECH

(Eingegangen am 24. Oktober 1955)

Die Streuamplituden relativistischer Teilchen mit dem Spin  $\frac{1}{2}$  werden auf die Streuamplituden nichtrelativistischer Teilchen zurückgeführt. Es wird gezeigt, daß die relativistische Behandlung keine wesentlich neuen Gesichtspunkte ergibt.

Die nichtrelativistische Behandlung von Streuprozessen mit Hilfe der Zerlegung der Streuamplitude nach Partialwellen ist gut bekannt<sup>1</sup>. Besitzen die am Streuprozeß beteiligten Teilchen einen Spin, so wird die Streuamplitude zu einer Streumatrix, die aus invarianten Spinmatrixkombinationen besteht<sup>2,3</sup>. Die Kenntnis dieser Streumatrix ermöglicht die Beantwortung aller, die Winkelverteilung und Polarisation betreffenden Fragen<sup>3,4</sup>. Für die Nukleon-Nukleonstreuung gab soeben S. C. WRIGHT<sup>5</sup> die zugehörige Streumatrix in Abhängigkeit von den Phasenkonstanten an. Da heute in zunehmendem Maße Experimente mit relativistischen Teilchenenergien ausgeführt werden, erhebt sich die Frage, inwieweit eine relativistische Behandlung der Teilchen vom Spin  $\frac{1}{2}$  zu einer Änderung solcher Formeln führt. Die Zahl der zunächst möglichen invarianten Matrixkombinationen aus DIRAC-Matrizen ist ungleich höher als im nichtrelativistischen Fall. Trotzdem zeigt es sich, und das ist der Inhalt der vorliegenden Arbeit, daß bei der Streuung von Teilchen aus positiven Energiezuständen in positive Energiezustände die nichtrelativistische Streumatrix den Streuprozeß vollständig beschreibt.

Die asymptotische Form der Lösung  $\psi$  für die Streuung von zwei Teilchen aneinander läßt sich in der Form schreiben

$$\psi_{\text{Asympt}} = \psi_0 + \psi_{\text{Streu}} \quad (1)$$

---

\* Professor F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> Vgl. BLATT, J. M., u. L. C. BIEDENHARN: Rev. Mod. Phys. **24**, 258 (1952) und die dort zitierten Arbeiten.

<sup>2</sup> DALITZ, R. H.: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. A **65**, 175 (1952).

<sup>3</sup> WOLFENSTEIN, L., u. J. ASHKIN: Phys. Rev. **85**, 947 (1952).

<sup>4</sup> WOLFENSTEIN, L.: Phys. Rev. **96**, 1654 (1954).

<sup>5</sup> WRIGHT, S. C.: Phys. Rev. **99**, 996 (1955).

$\psi_0$  beschreibt im Schwerpunktssystem (Gesamtimpuls gleich Null) die einlaufenden ebenen Wellen für  $r \rightarrow \infty$  ( $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ ). Die auslaufende Kugelwelle ist mit  $\psi_{\text{Streu}}$  bezeichnet. Für das Folgende ist es zweckmäßig, die FOLDY-WOUTHUYSEN-Transformation<sup>6</sup> zu benutzen. Die asymptotische HAMILTON-Funktion für jedes Teilchen vom Spin  $\frac{1}{2}$   $H_{\text{Asympt}} = \vec{\alpha} \vec{p} + \beta m$  nimmt dann die Form an

$$H'_{\text{Asympt}} = \beta \sqrt{m^2 + \vec{p}^2}, \quad \vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}. \quad (2)$$

Nun sei festgesetzt, daß sich die Teilchen vor und nach der Streuung in Zuständen positiver Energie befinden. Die asymptotischen Wellenfunktionen können dann nach (2) als Produkt des Projektionsoperators  $P'_E = \frac{1}{2}(1 + \beta)$  und einer Raumfunktion, die der asymptotischen skalaren Wellengleichung genügt, geschrieben werden [wegen  $\beta^2 = 1$  ist  $\frac{1}{2}(1 + \beta)$  Eigenfunktion von  $\beta$  mit dem Eigenwert  $+1$ ]. Für zwei Teilchen mit dem Spin  $\frac{1}{2}^*$  nimmt daher  $\psi'_0$  die Wellenfunktion des „Anfangszustandes“ als Lösung des transformierten HAMILTON-Operators (2) die einfache Form an\*\*

$$\psi'_0 = \frac{1}{2}(1 + \beta_1) \frac{1}{2}(1 + \beta_2) e^{i \mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \tilde{\chi}_{(1)} \tilde{\chi}_{(2)}. \quad (3)$$

Der Spinor  $\tilde{\chi}_{(i)}$  kennzeichnet den Spinzustand des  $i$ -ten Teilchens\*\*\*. Für die Streuwellen  $\psi_{\text{Streu}}$  erhält man als Lösung von Gl. (2) asymptotisch

$$\psi'_{\text{Streu}} \cong \frac{1}{2}(1 + \beta_1) \frac{1}{2}(1 + \beta_2) \frac{e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} M(\Theta, \varphi) \tilde{\chi}_{(1)} \tilde{\chi}_{(2)}, \quad (4)$$

wobei  $M(\Theta, \varphi)$  die gesuchte winkelabhängige Streumatrix, die auf die Spinfunktionen des „Anfangszustandes“ operiert, bezeichnet. Wegen der Eigenschaften des Projektionsoperators  $P'_E$ , — nämlich  $P'^2_E = P'_E$  und  $\frac{1}{2}(1 - \beta)P'_E = 0$  — kann man nach (3) ohne Einschränkung verlangen, daß die Spinoren  $\tilde{\chi}$  den Gleichungen genügen:

$$\frac{1}{2}(1 + \beta_{(i)}) \tilde{\chi}_{(i)} = \tilde{\chi}_i; \quad \frac{1}{2}(1 - \beta_{(i)}) \tilde{\chi}_{(i)} = 0 \quad (i = 1, 2). \quad (5)$$

Ebenso kann nach (4) für  $M \tilde{\chi}_{(1)} \tilde{\chi}_{(2)}$  gefordert werden:

$$\frac{1}{2}(1 + \beta_{(i)}) M \tilde{\chi}_{(1)} \tilde{\chi}_{(2)} = M \tilde{\chi}_{(1)} \tilde{\chi}_{(2)}; \quad \frac{1}{2}(1 - \beta_{(i)}) M \tilde{\chi}_{(1)} \tilde{\chi}_{(2)} = 0. \quad (6)$$

\* Dieser Fall soll im folgenden diskutiert werden. Für die Behandlung der Streuung eines Spin  $\frac{1}{2}$ -Teilchens an einem Spin-0-Teilchen sind einfach die auf (2) operierenden Matrizen zu streichen.

\*\* Eine eventuelle COULOMB-Wechselwirkung soll hier nicht berücksichtigt werden. Sie würde zu Phasenkorrekturen in (3) und (4) führen. Vgl. z.B. S. C. WRIGHT l. c.

\*\*\* Alle auf ein Teilchen sich beziehenden vierkomponentigen Spinoren sind im Gegensatz zu den später benutzten zweikomponentigen Spinoren mit dem Zeichen  $\sim$  versehen.

<sup>6</sup> FOLDY, L. L., u. S. A. WOUTHUYSEN: Phys. Rev. **78**, 29 (1950).

Ersetzt man in (6)  $\tilde{\chi}$  mit Hilfe von (5) durch  $\frac{1}{2}(1+\beta)\tilde{\chi}$ , so ergibt sich für  $M$  die Bedingung

$$\frac{1}{2}(1+\beta_{(i)})M\frac{1}{2}(1+\beta_{(i)})=M \quad (i=1, 2). \quad (7)$$

Diese Bedingung bedeutet, daß  $M$  nunmehr keine ungeraden DIRAC-Operatoren enthalten kann und sich daher durch PAULI-Matrizen ausdrücken läßt.

Genau wie die Wellen in (3) und (4) muß auch die allgemeinste Form der Gesamtwellenfunktion  $\psi_{\text{Asympt}}$  die Größe  $P'_{E(1)} \cdot P'_{E(2)}$  als Faktor enthalten. Ganz entsprechend wie für  $M$  kann dann den in jeder Partialwelle dieser Wellenfunktion vorkommenden Matrizen, die auf die Spinfunktionen des „Anfangszustandes“ wirken, die Forderung (7) auferlegt werden. Damit ist gewährleistet, daß in dieser Darstellung alle asymptotischen Wellenfunktionen aus Spinoren bestehen, die — für jedes Teilchen — nur zwei von Null verschiedene Spinorkomponenten besitzen.

Um eine Zerlegung der Streumatrix nach Partialwellen zu bekommen, entwickelt man  $\psi_{\text{Asympt}}$  nach Eigenfunktionen zu Konstanten der Bewegung. Diese sind Gesamtdrehimpuls  $J^2, J_z$ , Parität  $\pi$  und Isobarspin  $T$ . Für relativistische Teilchen mit dem Spin  $\frac{1}{2}$  definiert man den Paritätsoperator durch die Vorschrift

$$\left. \begin{aligned} \pi \psi(\mathbf{r}) &= \beta \psi(-\mathbf{r}) \\ \text{bzw.} \quad \pi \psi(\mathbf{r}) &= \beta_1 \beta_2 \psi(-\mathbf{r}) \quad \text{für zwei Spinteilchen.} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Dieser Operator ist mit dem HAMILTON-Operator vertauschbar und geht für  $v/c \ll 1$  ( $\beta \rightarrow 1$ ) in den unrelativistischen Paritätsoperator über. Bei einer FOLDY-WOUTHUYSEN-Transformation gilt

$$\vec{J}' = \vec{J}, \quad \pi' = \pi, \quad T' = T \quad (9)$$

d.h. diese Operatoren haben in der transformierten Form die gleiche Gestalt wie in der nichttransformierten Form. Weiterhin ist  $\frac{1}{2}(1+\beta)$  Eigenfunktion von  $\beta$ , so daß der Paritätsoperator, angewandt auf Funktionen zu positiven Energieeigenwerten, wieder durch den gewohnten unrelativistischen Paritätsoperator ersetzt werden kann. Die Zerlegung nach Partialwellen für relativistische Teilchen läuft also genau so, wie man es bei der nichtrelativistischen Behandlung gewohnt ist.

Nach dem bisher Gesagten hat sich ergeben, daß die Streumatrix  $M$ , abgesehen von Komponenten, die nach (7) einfach Nullkomponenten sind, mit der allgemeinen Form der nichtrelativistischen Streumatrix in Abhängigkeit von den Streuphasen übereinstimmt. Die Streuwelle erhält man daher, indem man diese aus PAULI-Matrixkombinationen

bestehende Streumatrix mit Hilfe von (7) um die Nullkomponenten erweitert und in Gl. (4) eingesetzt.

Bequemer ist es, ein vollständiges Orthogonalsystem von zweikomponentigen Spinoren  $\chi_{(1)}^\mu, \chi_{(2)}^\nu$  ( $\mu, \nu = 1, 2$ ) einzuführen. Definiert man dann die vierkomponentigen Größen  $\tilde{\chi}$  durch  $\tilde{\chi} = \begin{pmatrix} \chi \\ 0 \end{pmatrix}$ , wobei 0 ein Nullspinor ist, so folgt aus (4)

$$\psi'_{\text{Streu}} = \frac{e^{i\hbar r}}{r} \sum_{\mu, \nu=1}^2 \tilde{\chi}_{(1)}^\mu \tilde{\chi}_{(2)}^\nu \langle \chi_{(1)}^\mu \chi_{(2)}^\nu | M | \chi_{(1)} \chi_{(2)} \rangle. \quad (10)$$

Transformiert man (10) so, daß die FOLDY-WOUTHUYSEN-Transformation wieder rückgängig gemacht wird, dann ergibt sich schließlich für die Streuwelle

$$\psi_{\text{Streu}} = P_{E(1)} \cdot P_{E(2)} \frac{e^{i\hbar r}}{r} \sum_{\mu, \nu} \tilde{\chi}_{(1)}^\mu \tilde{\chi}_{(2)}^\nu \langle \chi_{(1)}^\mu \chi_{(2)}^\nu | M | \chi_{(1)} \chi_{(2)} \rangle \quad (11)$$

und für die einfallende ebene Welle (3)

$$\psi_0 = P_{E(1)} \cdot P_{E(2)} \frac{e^{i\hbar r}}{r} \tilde{\chi}_{(1)} \tilde{\chi}_{(2)}. \quad (12)$$

In diesen Gleichungen ist  $P_{E(i)}$  der (asymptotische) Projektionsoperator für positive Energiezustände für das  $i$ -te Teilchen

$$P_{E(i)} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\vec{\alpha}_{(i)} \vec{p}_{(i)} + \beta_{(i)} m_{(i)}}{|E_{(i)}|} \right). \quad (13)$$

Mit Hilfe der Beziehung<sup>7</sup>

$$\vec{\alpha} \vec{p} = \frac{1}{i} \left( \vec{\alpha} \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\vec{\sigma} \vec{L}}{r} \right) \quad (14)$$

läßt sich  $P_E$  vereinfachen. Es genügt — wegen  $r \rightarrow \infty$  — in  $P_{E(1)}$   $\vec{\alpha} \vec{p}$  durch  $\left( \vec{\alpha} \frac{\mathbf{r}}{r} \right) k$  zu ersetzen. Das gleiche gilt bis aufs Vorzeichen für  $P_{E(2)}$ .

Damit wird für diesen Fall der auslaufenden Welle  $P_E \cong \left( 1 + \frac{\pm \left( \vec{\alpha} \frac{\mathbf{r}}{r} \right) k + \beta m}{E} \right)$  und  $P_E \tilde{\chi}$  beschreibt einfach einen Spinor, der zu einer in Richtung  $\pm \frac{\mathbf{r}}{r}$  laufenden ebenen Welle positiver Energie gehört.

Da die Wirkungsquerschnitte nur von dem Absolutquadrat des Amplitudenfaktors der Spinoren abhängen — was sich leicht durch Bildung des Stromes mit Hilfe von (11) und (12) verifizieren läßt — ergeben sich für die Wirkungsquerschnitte die aus der nichtrelativistischen Behandlung bekannten Formeln<sup>8</sup>.

<sup>7</sup> Vgl. STECH, B.: Z. Naturforsch. 7a, 401 (1952).

<sup>8</sup> WOLFENSTEIN, L., u. J. ASHKIN: Phys. Rev. 85, 947 (1952).



Zur Beschreibung des Polarisationszustandes eines relativistischen Teilchens vor und nach der Streuung definiert man den Operator

$$\vec{\eta} = \beta \vec{\sigma} + (1 - \beta) \frac{(\vec{\sigma} \vec{p}) \vec{p}}{p^2}. \quad (15)$$

Dieser Operator ist — im Gegensatz zu  $\vec{\sigma}$  — mit dem HAMILTON-Operator freier Teilchen vertauschbar und geht für  $v/c \rightarrow 0$  ( $\beta \rightarrow 1$ ) in den unrelativistischen Spinoperator über. Als Polarisationsvektor für relativistische Teilchen führt man daher zweckmäßig den Erwartungswert von  $\vec{\eta}$  ein. Der Operator  $\vec{\eta}$  vereinfacht sich jedoch sofort wieder zum gewohnten Spinvektor, wenn man ihn auf eine Wellenfunktion mit positivem Energieeigenwert z.B. auf Gl. (11) oder (12) anwendet. Da er mit dem Projektionsoperator vertauschbar ist und da ferner  $\beta \cdot \frac{1}{2}(1 + \beta) = \frac{1}{2}(1 + \beta)$  und  $(1 - \beta) \frac{1}{2}(1 + \beta) = 0$  gilt, findet man für die Streuwelle

$$\vec{\eta}_{(i)} \psi_{\text{Streu}} = P_{E(1)} \cdot P_{E(2)} \cdot \frac{e^{i k r}}{r} \sum_{\mu, \nu=1}^2 \tilde{\chi}_{(1)}^{\mu} \tilde{\chi}_{(2)}^{\nu} \langle \chi_{(1)}^{\mu} \chi_{(2)}^{\nu} | \vec{\sigma}_{(i)} M | \chi_{(1)} \chi_{(2)} \rangle. \quad (16)$$

Auch für alle Polarisationsfragen kann man daher unbesorgt die aus der nichtrelativistischen Behandlung bekannten Formeln<sup>9</sup> benutzen.

<sup>9</sup> WOLFENSTEIN, L., u. J. ASHKIN: Phys. Rev. **85**, 947 (1952).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Heidelberg

# Zur Streuung von Teilchen mit dem Spin $\frac{1}{2}$

## Teil II: Die Streumatrix als Funktion der Streuphasen\*

Von

FINN BAKKE\*\* und BERTHOLD STECH

(Eingegangen am 24. Oktober 1955)

Die Streumatrix für die Streuung zweier Teilchen mit dem Spin  $\frac{1}{2}$  wird als Funktion der Streuphasen angegeben.

Die Winkelverteilung und Polarisation bei der Streuung zweier Teilchen aneinander läßt sich aus einer Streumatrix, die aus invarianten Spinmatrixkombinationen besteht, erhalten<sup>10,11,12</sup>. In der vorangehenden Arbeit wurde gezeigt, daß auch für relativistische Teilchen die Streumatrix in Abhängigkeit von den Streuphasen die gleiche Form hat wie für nichtrelativistische Teilchen. In dieser Arbeit soll die Streumatrix als Funktion der Streuphasen explizit angegeben werden. Es wird gezeigt, wie man sie in einfacher Weise mit Hilfe von Projektionsoperatoren erhalten kann. Bevor die Streuung von zwei Teilchen, die beide den Spin  $\frac{1}{2}$  besitzen, behandelt wird, soll zur Erläuterung der Methode die Streumatrix  $M$  für die Streuung eines Teilchens vom Spin  $\frac{1}{2}$  an einem Teilchen vom Spin 0 berechnet werden. Die Darstellung schließt an eine Arbeit von LEPORE<sup>13</sup> an.

Die in der einfallenden ebenen Welle  $\psi_0 = e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}} \cdot \chi$  enthaltene Partialwelle mit dem Drehimpuls  $j$  und der Parität  $\pi$  erhält man am einfachsten mit Hilfe eines Projektionsoperators  $P_{j,l}$ . Wie im Anhang dargestellt, lautet dieser (Integral-) Operator

$$P_{j,l}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2l+1} \left\{ j + \frac{1}{2} + (-1)^{j-l-\frac{1}{2}} \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \right\} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_l^0\left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r r'}\right). \quad (17)$$

\* Nach Fertigstellung des Manuskripts wurde in Heidelberg die Arbeit von S. C. WRIGHT, "Phase Shift Formulas for Nucleon-Nucleon Scattering", Phys. Rev. **99**, 996 (1955), zugänglich, deren Inhalt sich weitgehend mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überdeckt. Trotzdem hat es die Redaktion für zweckmäßig gehalten, das Manuskript in der eingereichten Form abzudrucken wegen des engen Zusammenhangs mit der voranstehenden Arbeit von B. STECH. Formeln und Fußnoten sind in beiden Arbeiten durchgehend numeriert (d. Herausgeber).

\*\* Permanente Adresse: Fysisk Institutt, Norges Tekniske Høyskole Trondheim.

<sup>10</sup> DALITZ, R. H.: Proc. Phys. Soc. Lond., Ser. A **65**, 175 (1952).

<sup>11</sup> WOLFENSTEIN, L., u. J. ASHKIN: Phys. Rev. **85**, 947 (1952).

<sup>12</sup> WOLFENSTEIN, L.: Phys. Rev. **96**, 1654 (1954).

<sup>13</sup> LEPORE, J. V.: Phys. Rev. **79**, 137 (1950).

In dieser Gleichung ist  $\frac{1}{2}\vec{\sigma}$  der PAULI-Spinvektor,  $\vec{L} = \frac{1}{i}[\mathbf{r}\vec{V}]$  der Bahndrehimpulsoperator und  $Y_l^0$  die normierte Kugelfunktion. Die Quantenzahl  $l$  ist so zu wählen, daß  $(-1)^l$  den Eigenwert des Paritätsoperators ergibt und daß  $l = j - \frac{1}{2}$  oder  $l = j + \frac{1}{2}$  ist. Wendet man  $P_{j,l}$  auf die ebene Welle an und geht zur asymptotischen Form über, so erhält man die in der ebenen Welle enthaltene (asymptotische) Partialwelle

$$\left. \begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \infty} P_{j,l} e^{i\vec{k}\cdot\mathbf{r}} \chi &\cong \frac{4\pi}{2i k r} (e^{i k r} - (-1)^l e^{-i k r}) P_{j,l} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \vec{k}}{r k} \right) \chi \\ &= \frac{4\pi}{2i k r} (e^{i k r} - (-1)^l e^{-i k r}) \frac{1}{2l+1} \times \\ &\quad \times \left\{ j + \frac{1}{2} + (-1)^{j-l-\frac{1}{2}} \vec{\sigma} \vec{L} \right\} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_l^0 \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \vec{k}}{r k} \right) \chi. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

(Die Multiplikation mit  $P$  ist bezüglich der Winkel als eine Integraloperation aufzufassen.)

Die Partialwellen in der Gesamtwellenfunktion  $\psi_{\text{Asympt}}$  müssen die gleiche Form wie die rechte Seite von (18) besitzen. Durch Gesamtdrehimpuls und Parität (oder Bahndrehimpuls  $l$ ) ist nämlich für ein einziges Teilchen die Winkel- und Spinabhängigkeit der zweikomponentigen Wellenfunktion (und nur solche brauchen nach dem ersten Abschnitt betrachtet zu werden) eindeutig bestimmt. Weiterhin muß die Amplitude der einlaufenden Welle von  $P_{j,l} \cdot \psi_{\text{Asympt}}$  mit der Amplitude der einlaufenden Welle von (18) übereinstimmen, während sich die Amplitude der auslaufenden Welle von  $P_{j,l} \psi_{\text{Asympt}}$  um einen energieabhängigen Phasenfaktor  $e^{2i\delta_{j,l}}$  von der entsprechenden Amplitude in Gl. (18) unterscheiden kann. Es ergibt sich daher für die Streumatrix  $M$  aus  $\psi_{\text{Streu}} = \psi_{\text{Asympt}} - \psi_0$ , vgl. Gl. (1) und (4)

$$\left. \begin{aligned} M &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{j=l-\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}} \frac{4\pi}{2i k} (e^{2i\delta_{j,l}} - 1) \times \\ &\quad \times \frac{1}{2l+1} \left\{ j + \frac{1}{2} + (-1)^{j-l-\frac{1}{2}} \vec{\sigma} \vec{L} \right\} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_l^0 \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \vec{k}}{r k} \right). \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Besitzen beide Teilchen, die an der Streuung beteiligt sind, den Spin  $\frac{1}{2}$ , dann kann ganz analog verfahren werden. Man hat jedoch zu berücksichtigen, daß durch Parität und Gesamtdrehimpuls die Winkel- und Spinabhängigkeit einer Wellenfunktion zweier Teilchen nicht mehr eindeutig bestimmt ist. Die Eigenfunktionen zu festem  $j$  und der Parität  $\pi = (-1)^j$  lassen sich aber durch den Eigenwert von  $S^2$ , dem Quadrat des Gesamtspins  $\vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2)$ , unterscheiden. Eigenfunktionen zu  $j$  und  $\pi = -(-1)^j$  können durch den Eigenwert von

$L^2$  ( $l=j+1$  bzw.  $l=j-1$ ) unterschieden werden. Fordert man die Erhaltung des Isobarenspins, so folgt, daß  $S^2$  eine Konstante der Bewegung ist. Bei einem Zweiteilchenproblem ist nämlich bei vorgegebener Parität die Symmetrie der Spinfunktion durch die Symmetrie der Isobarenspinfunktion festgelegt. Im zweiten Falle,  $\pi = -(-1)^j$ , muß man jedoch eine Mischung der beiden durch den Eigenwert von  $L^2$  unterschiedenen Zustände zulassen, da  $L^2$  im allgemeinen keine Konstante der Bewegung ist. Aber auch in diesem Fall gibt es zwei zueinander orthogonale „Eigenzustände“ ( $\alpha_1, \alpha_2$ ), von denen jeder einzelne bei einer Streuung bis auf eine Phasenverschiebung der auslaufenden Welle in sich übergeht<sup>14</sup>. Solche Zustandsfunktionen sind Linearkombinationen der beiden Funktionen zu den Eigenwerten  $l=j-1$  und  $l=j+1$ :

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{j, \alpha_1}^M &= \cos \varepsilon_j \psi_{j, j-1}^M + \sin \varepsilon_j \psi_{j, j+1}^M \\ \Phi_{j, \alpha_2}^M &= -\sin \varepsilon_j \psi_{j, j-1}^M + \cos \varepsilon_j \psi_{j, j+1}^M \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

In diesen Gleichungen ist  $\psi_{j, j-1}^M$  eine winkel- und spinabhängige Eigenfunktion zu  $J^2, J_z$  und  $L^2$  mit den Eigenwerten  $j(j+1)$ ,  $M$  und  $(j-1)j$ . Entsprechendes gilt für  $\psi_{j, j+1}^M$ . Der reelle Mischungsparameter  $\varepsilon_j$  hängt wie die Phasenkonstanten von der Drehimpulsquantenzahl und der Energie ab.

Nach diesen Vorbemerkungen kann nun die Streumatrix  $M$  auf die gleiche Weise wie bei dem oben durchgeführten einfacheren Beispiel erhalten werden:  $P_{j, j, s} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r r'} \right)$  sei ein Projektionsoperator für Zustände zum Drehimpuls  $j$ , Parität  $\pi = (-1)^j$  (gleichbedeutend mit Bahndrehimpuls  $l=j$ ) und Gesamtspineigenwert  $s$  ( $s=0$  bezieht sich auf den Singulett-,  $s=1$  auf den Triplettzustand). Wie im Anhang gezeigt wird, lautet dieser Operator

$$\left. \begin{aligned} P_{j, j, 0} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r r'} \right) &= \left( 1 - \frac{S^2}{2} \right) \sqrt{\frac{2j+1}{4\pi}} Y_j^0 \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r r'} \right) \\ P_{j, j, 1} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r r'} \right) &= \frac{-\vec{S} \vec{L}^2 - (\vec{S} \vec{L}) + j(j+1) \frac{S^2}{2}}{j(j+1)} \sqrt{\frac{2j+1}{4\pi}} Y_j^0 \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r r'} \right) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Wendet man diesen Projektionsoperator auf die einfallende ebene Welle  $\psi_0 = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \chi_{(1)} \chi_{(2)}$  an, so erhält man den zu  $j, \pi = (-1)^j$  und  $s$  gehörigen Anteil derselben in Analogie zu Gl. (18)

$$\lim_{r \rightarrow \infty} P_{j, j, s} \cdot e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \chi_{(1)} \chi_{(2)} \cong \frac{4\pi}{2ikr} (e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - (-1)^j e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) P_{j, j, s} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}}{r k} \right) \chi_{(1)} \chi_{(2)}. \quad (22)$$

<sup>14</sup> Eine genauere Diskussion dieses Punktes ist bei BLATT u. BIEDENHARN Phys. Rev. 86, 399 (1952) durchgeführt.

Der Teil der Streumatrix  $M$  der zu den Partialwellen mit  $\pi = (-1)^j$  gehört, lautet daher entsprechend (19)

$$M^S = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{s=0}^1 \frac{4\pi}{2ik} (e^{2i\delta_{j,l,s}} - 1) P_{j,j,s} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}}{rk} \right). \quad (23)$$

Nun sind noch die in (20) mit  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  bezeichneten Partialwellen, die die Parität  $\pi = -(-1)^j$  besitzen, zu berücksichtigen. Den in der ebenen Welle enthaltene Gesamtanteil zu dieser Parität erhält man durch Anwendung der Summe der beiden Projektionsoperatoren  $P_{j,j-1}$  und  $P_{j,j+1}$ , die zum Bahndrehimpuls  $l=j-1$  bzw.  $l=j+1$  gehören. Wie im Anhang gezeigt wird, lauten diese Operatoren

$$\left. \begin{aligned} P_{j,j-1} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{rr'} \right) &= \frac{(\vec{S}\vec{L})^2 + (j+1)(\vec{S}\vec{L}) + j \frac{S^2}{2}}{j(2j-1)} \sqrt{\frac{2j-1}{4\pi}} Y_{j-1}^0 \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{rr'} \right) \\ P_{j,j+1} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{rr'} \right) &= \frac{(\vec{S}\vec{L})^2 - j(\vec{S}\vec{L}) - (j+1) \frac{S^2}{2}}{(j+1)(2j+3)} \sqrt{\frac{2j+3}{4\pi}} Y_{j+1}^0 \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{rr'} \right). \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Die Anwendung der Summe dieser Operatoren auf die ebene Welle ergibt [vgl. Gl. (22)]

$$\frac{4\pi}{2ikr} (e^{ikr} - (-1)^{j-1} e^{-ikr}) \left\{ P_{j,j-1} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}}{rk} \right) + P_{j,j+1} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}}{rk} \right) \right\} \chi_{(1)} \chi_{(2)}. \quad (25)$$

Den winkel- und spinabhängigen Anteil dieses Ausdrucks muß man nun in die Funktionen (20) aufteilen. Dazu benutzt man die Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} \psi_{j,j-1}^M &= c_{j,j-1}^M P_{j,j-1} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}}{rk} \right) \cdot \zeta^M \\ \psi_{j,j+1}^M &= c_{j,j+1}^M P_{j,j+1} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}}{rk} \right) \cdot \zeta^M. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Die Konstanten  $c_{j,j \mp 1}^M$  sind Normierungskonstanten und  $\zeta^M$  bezeichnet die Triplettspinfunktion mit dem Eigenwert  $M$  der Komponente des Spinoperators  $\vec{S}$  in Richtung  $\mathbf{k}/k$ . Aus (20) und (26) folgt:

$$\left. \begin{aligned} \{P_{j,j-1} + P_{j,j+1}\} \zeta^M &= P_{j,\alpha_1} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}}{rk} \right) \zeta^M + P_{j,\alpha_2} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}}{rk} \right) \zeta^M \\ P_{j,\alpha_1} &= P_{j,j-1} \left( \cos^2 \varepsilon_j + \sin \varepsilon_j \cos \varepsilon_j \frac{c_{j,j-1}^M}{c_{j,j+1}^M} \right) + P_{j,j+1} \left( \sin \varepsilon_j \cos \varepsilon_j \frac{c_{j,j+1}^M}{c_{j,j-1}^M} + \sin^2 \varepsilon_j \right) \\ P_{j,\alpha_2} &= P_{j,j-1} \left( \sin^2 \varepsilon_j - \sin \varepsilon_j \cos \varepsilon_j \frac{c_{j,j-1}^M}{c_{j,j+1}^M} \right) + P_{j,j+1} \left( -\sin \varepsilon_j \cos \varepsilon_j \frac{c_{j,j+1}^M}{c_{j,j-1}^M} + \cos^2 \varepsilon_j \right). \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

\* Die Gln. (26) gelten nach (24) und (25) nur, wenn die Quantisierungsrichtung für  $\zeta^M$  in die Richtung  $\mathbf{k}/k$  gelegt wird.



In (27) ist  $P_{j, \alpha_k} \zeta^M$  proportional zu der in Gl. (20) beschriebenen Funktion  $\Phi_{j, \alpha_k}^M$  ( $k=1, 2$ ). Für das Verhältnis der Normierungskonstanten errechnet man aus der Definitionsgleichung (26)

$$\frac{c_{j, j-1}^M}{c_{j, j+1}^M} = \begin{cases} \sqrt{\frac{j}{j+1}} & \text{für } M = \pm 1 \\ -\sqrt{\frac{j+1}{j}} & \text{für } M = 0. \end{cases} \quad (28)$$

Mit Hilfe von  $\left(\vec{S}_{\frac{\mathfrak{k}}{k}}\right) = S_k$ , der Komponente des Gesamtspins in Richtung  $\mathfrak{k}/k$ , läßt sich statt (28) auch schreiben

$$\frac{c_{j, j-1}}{c_{j, j+1}} = \frac{(2j+1) S_k^2 - (j+1)}{\sqrt{j(j+1)}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{c_{j, j+1}}{c_{j, j-1}} = \frac{(2j+1) S_k^2 - j}{\sqrt{j(j+1)}}. \quad (29)$$

Für  $P_{j, \alpha_k}$  in Gl. (27) ergeben sich mit (29) die Ausdrücke

$$\left. \begin{aligned} P_{j, \alpha_1} &= P_{j, j-1} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathfrak{k}}{r k} \right) \left( \cos^2 \varepsilon_j + \sin \varepsilon_j \cos \varepsilon_j \frac{(2j+1) S_k^2 - (j+1)}{\sqrt{j(j+1)}} \right) + \\ &\quad + P_{j, j+1} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathfrak{k}}{r k} \right) \left( \sin^2 \varepsilon_j + \sin \varepsilon_j \cos \varepsilon_j \frac{(2j+1) S_k^2 - j}{\sqrt{j(j+1)}} \right) \\ P_{j, \alpha_2} &= P_{j, j-1} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathfrak{k}}{r k} \right) \left( \sin^2 \varepsilon_j - \sin \varepsilon_j \cos \varepsilon_j \frac{(2j+1) S_k^2 - (j+1)}{\sqrt{j(j+1)}} \right) + \\ &\quad + P_{j, j+1} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathfrak{k}}{r k} \right) \left( \cos^2 \varepsilon_j - \sin \varepsilon_j \cos \varepsilon_j \frac{(2j+1) S_k^2 - j}{\sqrt{j(j+1)}} \right). \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Führt man die zu diesen Partialwellen gehörige Phasenverschiebungen  $\delta_{j, \alpha_1}$  und  $\delta_{j, \alpha_2}$  ein, so lautet der hierzu gehörige Anteil der Streumatrix [vgl. (17), (18), (19)]

$$M^\alpha = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=1}^2 \frac{4\pi}{2i k} (e^{2i\delta_{j, \alpha_k}} - 1) P_{j, \alpha_k} \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathfrak{k}}{r k} \right). \quad (31)$$

In diese Summe wurde der Term  $j=0$  eingeschlossen. Für  $j=0$  und  $\pi = -1$  gibt es aber nur einen Zustand ( ${}^3P_0$ ). Damit Gl. (31) sinnvoll bleibt, muß man zuzüglich verlangen<sup>15</sup>:  $\delta_{0, \alpha_1} = \varepsilon_0 = 0$ ;  $\delta_{0, \alpha_2} = \delta({}^3P_0)$ . Die Gesamtstreumatrix ist gleich der Summe der beiden Streumatrizen der Gln. (23) und (31).

### Anhang über Projektionsoperatoren

Die Projektionsoperatoren für einen bestimmten Funktionenraum, sind gegeben durch<sup>16</sup>

$$P = \sum_{\mu} |\psi_{(\mathfrak{r})}^{\mu}\rangle \langle \psi_{(\mathfrak{r})}^{\mu}|. \quad (\text{A } 1)$$

<sup>15</sup> BLATT u. BIEDENHARN: Phys. Rev. **86**, 399 (1952).

<sup>16</sup> NEUMANN, J. v.: Mathematical Foundations of Quantum Mechanics, Princeton 1955.

$P$  ist eine diskrete Matrix bezüglich der Spinorindizes und eine kontinuierliche Matrix bezüglich  $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ .  $\sum_{\mu}$  bezeichnet die Summe über ein Orthogonalsystem von Funktionen, das den betreffenden Funktionenraum aufspannt. Aus (A 1) folgen die Eigenschaften eines Projektionsoperators:

$$P = P^{\dagger}, \quad P^2 = P, \quad \text{Spur } \{P\} = \text{Zahl der Glieder in (A 1)}, \quad (\text{A } 2)$$

$\dagger$  bezeichnet die transponierte, konjugiert-komplexe Matrix. Der Projektionsoperator zum Raum der  $2l+1$  Eigenfunktionen vom Quadrat des Drehimpulses mit dem Eigenwert  $l(l+1)$  ist

$$P_l \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r r'} \right) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_l^0 \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r r'} \right). \quad (\text{A } 3)$$

Den Projektionsoperator  $P_j$  für den Raum der  $2j+1$  Eigenfunktionen zum Quadrat des Drehimpulsoperators  $\vec{J} = \vec{L} + \frac{1}{2}\vec{\sigma}$  für ein Teilchen mit Spin  $\frac{1}{2}$  erhält man aus (A 3) auf einfache Weise: Bei festem  $l$  kann  $j$  nur zwei Werte annehmen  $j=l+\frac{1}{2}$  und  $j=l-\frac{1}{2}$ . Der Operator

$$\left( J^2 - \left( l + \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{3}{2} \right) \right) \left( J^2 - \left( l - \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{1}{2} \right) \right) P_l \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r r'} \right) \quad (\text{A } 4)$$

ergibt daher, angewandt auf eine beliebige winkel- und spinabhängige Funktion stets Null. Damit ist gezeigt, daß der Operator

$$P_{j,l} = \frac{J^2 - \left( l - \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{1}{2} \right)}{\left( l + \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{3}{2} \right) - \left( l - \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{1}{2} \right)} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_l^0 \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r r'} \right) \quad (\text{A } 5)$$

ein Projektionsoperator zum Gesamtdrehimpuls  $j$  und Bahndrehimpuls  $l$  mit dem Eigenwert  $j(j+1)$  ist. Die Normierung wurde entsprechend der Forderung in (A 2) gewählt. Die übrigen Bedingungen sind von selbst erfüllt.  $P_{j,l}$  ist ein Skalar bezüglich Raumdrehungen und ist daher der Projektionsoperator zu dem ganzen Raum der  $2j+1$  Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators. Führt man in (A 5)  $\vec{J} = \vec{L} + \frac{1}{2}\vec{\sigma}$  ein, so ergibt sich

$$P_{j,l} = \frac{1}{2l+1} \left\{ j + \frac{1}{2} + (-1)^{j-l-\frac{1}{2}} \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \right\} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_l^0 \left( \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r r'} \right). \quad (\text{A } 6)$$

In dieser Formel sind die beiden Fälle  $j=l+\frac{1}{2}$  und  $j=l-\frac{1}{2}$  zusammengefaßt. Aus (A 6) folgt die (auch leicht zu verallgemeinernde) Relation

$$\sum_{j=l-\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}} P_{j,l} = P_l. \quad (\text{A } 7)$$

Beschreiben die Eigenfunktionen zwei Teilchen vom Spin  $\frac{1}{2}$ , so kann man auf die gleiche Weise sofort die Projektionsoperatoren für die Triplett- und Singulettzustände angeben. Bezeichnet  $\vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2)$  den Gesamtspin, so ergibt sich entsprechend (A 4)  $(S^2 - 1 \cdot 2)(S^2 - 0 \cdot 1) \equiv 0$ . Daher sind die Operatoren

$$P_{s=0} = 1 - \frac{S^2}{2}; \quad P_{s=1} = \frac{S^2}{2} \quad (\text{A } 8)$$

die Projektionsoperatoren für Singulett- bzw. Triplettzustände.

In Analogie zu (A 5) erhält man für den Projektionsoperator  $P_{j,l}$ , wenn zwei Teilchen vorliegen

$$P_{j,l} = \prod_{j_k \neq j} \frac{J^2 - j_k(j_k + 1)}{j(j+1) - j_k(j_k + 1)} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} Y_l^0 \left( \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{r r'} \right). \quad (\text{A } 9)$$

In dem mit  $\prod$  bezeichneten Produkt bezeichnet  $j_k(j_k + 1)$  einen der bei festem  $l$  möglichen Eigenwert von  $J^2$ . Setzt man in (A 9)  $J^2 = L^2 + 2 \vec{S} \vec{L} + S^2$  ein, so erhält man die im Text [Gl. (24)] angegebenen Formeln für  $P_{j,j-1}$  und  $P_{j,j+1}$ . Die Projektionsoperatoren  $P_{j,i,s}$  [Gl. (21)] erhält man, indem man zunächst mit Hilfe von (A 9) den Operator  $P_{j,j}$  errechnet und diesen dann mit dem Operator  $P_s$  aus Gl. (A 8) multipliziert. Hierbei ist es zweckmäßig, die Beziehung zu verwenden, die für jeden beliebigen Vektor  $\vec{X}$  richtig ist:

$$\frac{S^2}{2} (\vec{S} \vec{X}) = (\vec{S} \vec{X}). \quad (\text{A } 10)$$

Herrn Dr. H. KOPPE danken wir herzlich für anregende Diskussionen.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Frankfurt a. M.

## Modellbetrachtungen zur Kernresonanz\*

Von

H. DÄNZER

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. Oktober 1955)

Unter Annahme eines einfachen Stoßmechanismus im Sinn der LORENTZschen Stoßdämpfung wird eine anschauliche Ableitung der Dämpfungsglieder in den BLOCHschen Gleichungen der Kernresonanz gegeben, und es wird ein mechanisches Kreiselmodell beschrieben, bei dem analoge Dämpfungsglieder in Erscheinung treten.

In den letzten Jahren hat die Methode der Kernresonanz wachsende Beachtung und auch technische Bedeutung erlangt, so daß im akademischen Unterricht davon gesprochen werden muß. Nach den Erfahrungen des Verfassers sind dabei gewisse Verständnisschwierigkeiten zu überwinden, die mit den beiden in der BLOCHschen Theorie auftretenden Relaxationszeiten zusammenhängen. Hinter diesen Relaxationszeiten verbirgt sich ein sehr kompliziertes quantenmechanisches Phänomen, das aber hier nicht betrachtet werden soll. Es soll vielmehr eine einfache klassische Modellvorstellung angegeben werden, die das Auftreten der azimutalen Relaxationszeit und der entsprechenden Dämpfungsglieder in den BLOCHschen Gleichungen unmittelbar verständlich macht. Dann werden Versuche an einem mechanischen Kreiselmodell geschildert<sup>1</sup>, bei denen die beiden Relaxationszeiten und die entsprechenden Dämpfungsglieder in den Kreiselgleichungen sinnfällig in Erscheinung treten.

Bringt man elementare magnetische Momente z. B. von Atomkernen in ein magnetisches Feld  $\mathfrak{H}_0$ , so führen diese unter Vernachlässigung von Wechselwirkungen bekanntlich eine LARMOR-Präzessionsbewegung um die Kraftlinien des Magnetfeldes aus, deren Kreisfrequenz  $\omega_p$  der Stärke des Magnetfeldes proportional ist:

$$\omega_p = \gamma H_0. \quad (1)$$

Die Konstante  $\gamma$  ist das gyromagnetische Verhältnis der betreffenden Elementarmagnete (der Quotient von magnetischem Moment und Drehimpuls). Die Präzessionsbewegungen erfolgen klassisch gesehen mit allen möglichen Präzessionsphasen  $\varphi$ , so daß sich die Azimutalkomponenten

\* M. CZERNY und F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> WOLF, R.: Diplomarbeit, Frankfurt a. M. 1954.

der einzelnen magnetischen Momente in einer Ebene senkrecht zum Magnetfeld (die im weiteren als  $x$ - $y$ -Ebene bezeichnet wird) gegenseitig aufheben. Eine makroskopisch beobachtbare Magnetisierung tritt also normalerweise nur in der Richtung des Magnetfeldes  $\mathfrak{H}_0$  ( $z$ -Richtung) auf, von der auch in der LANGEVINSCHEN Theorie allein die Rede ist. Im thermodynamischen Gleichgewichtszustand hat diese Magnetisierung  $\mathfrak{M}_0$  den Wert

$$\mathfrak{M}_0 = \kappa \mathfrak{H}_0, \quad (2)$$

einer bestimmten Verteilung der Neigungswinkel  $\vartheta$  der magnetischen Elementarmomente gegenüber dem Magnetfeld  $\mathfrak{H}_0$  entsprechend.  $\kappa$  ist die Suszeptibilität der betreffenden Substanz.

Das Auftreten von Null verschiedener präzessierender Azimutalkomponenten der Gesamtmagnetisierung, wie sie in den Versuchen von BLOCH und PURCELL mit verschiedenen Versuchsanordnungen beobachtet werden, kann durch folgende Überlegung verständlich gemacht werden: Man schalte zu dem oben betrachteten Magnetfeld  $\mathfrak{H}_0$  in der  $z$ -Richtung ein Querfeld  $\mathfrak{H}_1$  ein, das sich mit  $\mathfrak{H}_0$  zu einer resultierenden Feldstärke  $\mathfrak{H}$  zusammensetzt, die einen Winkel gegenüber der  $z$ -Richtung bildet. Das magnetische Gesamtmoment  $\mathfrak{M}_0$  präzessiert dann um die neue Feldrichtung.

Diese Präzession bleibt nun aber nicht erhalten, sondern verschwindet nach kurzer Zeit (der azimutalen Relaxationszeit  $\tau$ ) wieder, d. h. der oben betrachtete Zustand der Gleichverteilung aller Präzessionsphasen stellt sich wieder ein. Übrig bleibt also schließlich eine konstante Magnetisierung in der neuen Feldrichtung im Sinne der LANGEVINSCHEN Theorie. Wir nehmen dabei im folgenden an, daß die Gleichverteilung der Phasen durch Stoßprozesse herbeigeführt wird, indem sich die Einzelphasen nach der Stoßzeit  $\tau$ , die gleichzeitig auch die Bedeutung der azimutalen Relaxationszeit hat, willkürlich verändern. Zu beachten ist ferner, daß sich die neue Feldstärke  $\mathfrak{H}$  nicht nur ihrer Richtung, sondern auch ihrem Betrage nach von der Feldstärke  $\mathfrak{H}_0$  unterscheidet, so daß sich das thermodynamische Gleichgewicht diesem neuen Feldstärkebetrag erst anpassen muß — eine weitere Relaxationerscheinung, die durch die Einstelldauer  $T$  charakterisiert sei. Das Verschwinden der angefachten Präzession erfolgt also geometrisch gesehen so, daß die Spitze des Vektors  $\mathfrak{M}$  eine nicht in einer Ebene liegende Spirale um die neue Feldrichtung beschreibt, deren Ganghöhe von  $T$  und deren Krümmung von  $\tau$  bestimmt wird. Ist die Relaxationszeit  $\tau$  klein gegenüber  $T$ , was bei den Versuchen mit Kernmomenten fast immer der Fall ist, so zieht sich die Spirale sehr schnell auf einen Punkt zusammen, woran sich dann der Angleich an die Gleichgewichtsmagnetisierung mit der Relaxationszeit  $T$  anschließt.



Um eine dauernde Präzession des Gesamtmomentes hervorzurufen, ist es notwendig, das Querfeld  $\mathfrak{H}_1$  laufend in seiner Richtung zu ändern, d. h. im einfachsten Fall, es als Drehfeld mit der Kreisfrequenz  $\omega$  rotieren zu lassen. Nach Abklingen des Anlaufvorganges bildet sich dann ein mit derselben Frequenz präzessierendes Gesamtmoment aus, ein Zustand, den man in der Wechselstromtechnik als eingeschwungenen Zustand bezeichnen würde. Experimentell interessant ist dabei einerseits der Neigungswinkel  $\vartheta$  der präzessierenden Gesamtmagnetisierung gegenüber der Feldrichtung  $\mathfrak{H}_0$  und andererseits der azimutale Phasenverschiebungswinkel  $\varphi$  zwischen dem Drehfeld und der in dessen Ebene projizierten Äquatorialkomponente des Gesamtmomentes. Für die Tangens dieser beiden Winkel ergibt die Theorie

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{\gamma H_1 \tau}{\sqrt{1 + (\Delta\omega \tau)^2}}, \quad (3)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{\Delta\omega \tau}. \quad (4)$$

$\Delta\omega$  bedeutet dabei den Abstand der Frequenz des Drehfeldes von der Präzessionsfrequenz (1):

$$\Delta\omega = \gamma H_0 - \omega. \quad (5)$$

$\tau$  ist die oben betrachtete azimutale Relaxationszeit. Die Gl. (4) tritt auch bei den erzwungenen Schwingungen auf, wobei  $\tau$  der Reibung umgekehrt proportional ist. Ändert  $\Delta\omega$  das Vorzeichen, so gilt entsprechendes für den Phasenwinkel  $\varphi$ , wie aus der Theorie der erzwungenen Schwingungen hinreichend bekannt ist.

Wenn die Frequenz des Drehfeldes mit der LARMOR-Präzessionsfrequenz (1) übereinstimmt, liegt Resonanz vor. Dabei erreicht die azimutale Phasenverschiebung nach (4) den Betrag von  $90^\circ$ , während der Neigungswinkel  $\vartheta$  einen maximalen Wert annimmt.

Die Analogie mit der erzwungenen Schwingung mit Reibung ist jedoch nur formaler Natur. Wir wollen vielmehr das Relaxationsphänomen hier als eine Reibungserscheinung im Sinne der LORENTZschen Stoßdämpfung auffassen. Dabei möge etwa vergleichend an die Bewegung der Elektronen in der klassischen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit gedacht werden. Die makroskopisch beobachtbare Elektronenströmung unter dem Einfluß einer äußeren Feldstärke erfolgt formal auch so, als ob jedes einzelne Elektron einer Reibung ausgesetzt wäre, die in Wahrheit aber auf einem statistischen Gesamteffekt beruht und durch eine Stoßzeit  $\tau$  charakterisiert werden kann. Dieser Gedanke der LORENTZschen Stoßdämpfung soll im folgenden auf die bei der Kernresonanz beobachteten Erscheinungen Anwendung finden.

Um von diesem Standpunkt aus zu einer Ableitung der Dämpfungsglieder in den BLOCHschen Gleichungen zu gelangen, seien die azimutalen

Phasenwinkel der einzelnen Elementarmagnete in der  $x$ - $y$ -Ebene in Fig. 1 eingetragen. Jedes Azimutalmoment ist hier durch einen Radiusvektor  $r$  gekennzeichnet, dessen Spitze als „Phasenpunkt“ bezeichnet werden möge und den azimutalen Phasenzustand repräsentiert. Da alle Phasenwinkel  $\varphi$  gleich wahrscheinlich sind, befinden sich die Spitzen der Radienvektoren  $r$ , die einem bestimmten Neigungswinkelintervall  $\Delta\vartheta$  der magnetischen Momente entsprechen, innerhalb einer Ringfläche  $R$  und sind gleichmäßig über diese Ringfläche verteilt. Ohne Störung der magnetischen Momente untereinander würden diese Phasenpunkte einfach in der Ringfläche umlaufen.

Es sollen aber im Sinn unserer Annahme Störungen zwischen den magnetischen Momenten in Betracht gezogen werden, durch die die Phasenwinkel  $\varphi$  in beliebiger Weise sprunghaft geändert werden, allerdings zunächst ohne Änderung des Neigungswinkels  $\vartheta$ , d.h. ohne Änderung der potentiellen Energie der magnetischen Momente.

Als einfachste Annahme, die wir über die azimutalen Störungen machen können, betrachten wir den Fall, daß die in dem Flächenelement  $dF$  versammelten Phasenpunkte nach Maßgabe einer Stoßzeit  $\tau$  *gleichmäßig* über die ganze Ringfläche verteilt werden. Diese Annahme entspricht der Voraussetzung, die LORENTZ in seiner klassischen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit über die Richtungsänderung der Geschwindigkeitsvektoren der Elektronen im Geschwindigkeitsraum infolge von Stößen einführt.

Eine einfache mathematische Durchführung dieser Vorstellung über das Wesen der „Reibung“ führt unmittelbar zu den BLOCHschen Gleichungen für die Bewegung des Vektors  $\mathfrak{M}$  des magnetischen Gesamtmomentes. Wir betrachten die Phasenpunkte der magnetischen Momente in einem Flächenelement  $dF = r \Delta\varphi \Delta r$ , deren Flächendichte wir mit  $f$  bezeichnen (Fig. 1). Für diese Phasenpunkte läßt sich eine Bilanzbetrachtung durchführen. Die zeitliche Änderung der Flächendichte  $f$  wird bestimmt durch die oben betrachteten Stoßvorgänge, durch die die Phasenpunkte aus diesem Flächenelement auswandern. Durch die nämlichen Prozesse werden aus anderen Flächenelementen  $dF'$  Phasenpunkte eingestreut. Außerdem kann sich die Flächendichte durch die auch ohne Reibung in Erscheinung tretende Präzession ändern, wenn

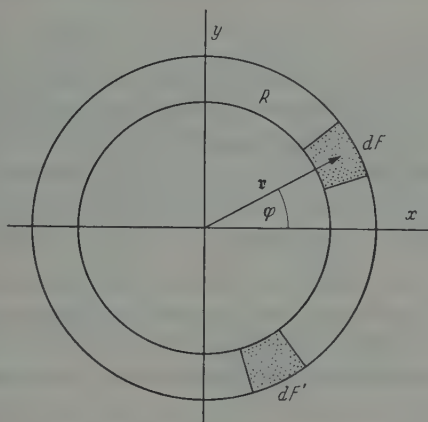


Fig. 1. Phasenpunkte in der Azimutalebene

sie vom Winkel  $\varphi$  abhängt. Man kommt so zu der folgenden Formulierung der Bilanz:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} dF = & -\frac{f dF}{\tau} + \int \frac{f' dF'}{\tau} \frac{dF}{2\pi r \Delta r} \\ & - r \frac{d\varphi}{dt} \Delta r (f(\varphi + \Delta\varphi) - f(\varphi)). \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Dabei bedeutet  $-\frac{d\varphi}{dt}$  die Präzessionsfrequenz  $\omega_p$ , die dem Magnetfeld  $H_0$  in der  $z$ -Richtung proportional ist:

$$\omega_p = \gamma H_0.$$

In Fig. 1 sei angenommen, daß die Präzession im Uhrzeigersinn erfolgt. In (6) bedeutet die linke Seite die örtliche Änderungsgeschwindigkeit der Zahl der Phasenpunkte des Flächenelementes  $dF$ . Der erste Term der rechten Seite gibt an, wieviel Phasenpunkte pro Zeiteinheit auswandern. Der Integrand stellt die aus anderen Flächenelementen  $dF'$  einwandernden Phasenpunkte dar,  $\frac{dF}{2\pi r \Delta r}$  bedeutet darin die Wahrscheinlichkeit, daß diese Phasenpunkte in das Flächenelement  $dF$  hineingestreut werden. Der letzte Term der rechten Seite bedeutet den Überschuß der durch Präzession mehr ein- als auswandernden Phasenpunkte. Unter Berücksichtigung von (1) und nach Division durch  $dF = r \Delta r \Delta\varphi$  geht (6) über in:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f}{\tau} + \int \frac{f' dF'}{\tau \cdot 2\pi r \Delta r} + \gamma H_0 \frac{\partial f}{\partial \varphi}. \quad (7)$$

Die  $x$ - und  $y$ -Komponenten des gesamten Azimutalmomentes erhält man durch Superposition der den einzelnen Phasenpunkten zugeordneten Komponenten:

$$M_x = \int f r \cos \varphi dF, \quad (8a)$$

$$M_y = \int f r \sin \varphi dF. \quad (8b)$$

Wir haben dabei den Radiusvektor  $r$  mit dem Azimutalmoment des einzelnen Elementarteilchens identifiziert. Nach Multiplikation mit  $r \cos \varphi$  und Integration über die ganze Ringfläche ergibt sich dann aus (7):

$$\frac{dM_x}{dt} + \frac{M_x}{\tau} = \frac{1}{\tau \cdot 2\pi r \Delta r} \iint f' r \cos \varphi dF' dF + \gamma H_0 \int \frac{\partial f}{\partial \varphi} r \cos \varphi dF. \quad (9)$$

Das Doppelintegral auf der rechten Seite verschwindet, wie man sofort sieht. Damit folgt:

$$\frac{dM_x}{dt} + \frac{M_x}{\tau} = \gamma H_0 r^2 \Delta r \int_0^{2\pi} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \cos \varphi d\varphi. \quad (10)$$

Durch partielle Integration unter Berücksichtigung der Definition (8b) für  $M_y$  ergibt sich dann:

$$\frac{dM_x}{dt} + \frac{M_x}{\tau} = \gamma H_0 M_y,$$

oder vektoriell:

$$\frac{dM_x}{dt} + \frac{M_x}{\tau} = \gamma [\mathfrak{M} \mathfrak{S}]_x. \quad (11a)$$

Analog folgt

$$\frac{dM_y}{dt} + \frac{M_y}{\tau} = \gamma [\mathfrak{M} \mathfrak{S}]_y. \quad (11b)$$

Wir haben damit die auf die Azimutalebene bezüglichen BLOCHSchen Gleichung aus unserer klassischen Modellvorstellung abgeleitet. Für die  $z$ -Komponente von  $\mathfrak{M}$  ist eine andere Relaxationszeit  $T$  maßgebend, die angibt, wie schnell sich eine Magnetisierung in der  $z$ -Richtung, die nicht dem durch die LANGEVINSche Theorie gegebenen thermodynamischen Gleichgewichtswert  $M_0 = \chi H_0$  entspricht, diesem Gleichgewichtswert anpaßt. Dieser Angleich ist mit einem Wärmeübergang von der Umgebung in das „Spinsystem“ verbunden. Man gelangt so zu der dritten BLOCHSchen Gleichung:

$$\frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z}{T} = \gamma [\mathfrak{M} \mathfrak{S}]_z + \frac{M_0}{T}. \quad (11c)$$

Aus der letzten Gleichung geht in der Tat hervor, daß für ein Magnetfeld  $H$ , das bereits in der  $z$ -Richtung liegt, sich die  $z$ -Komponente  $M_z$  exponentiell nach Maßgabe der Relaxationszeit  $T$  dem Gleichgewichtswert  $M_0$  annähert. Im Fall der Kernresonanzversuche muß unter  $\mathfrak{S}$  die vektorielle Superposition aus dem konstanten Magnetfeld  $\mathfrak{S}_0$  und dem dazu jeweils senkrechten Drehfeld  $\mathfrak{S}_1$  verstanden werden:

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_0 + \mathfrak{S}_1.$$

Die drei BLOCHSchen Gln. (11) lassen sich für den eingeschwungenen Zustand leicht lösen, weil dann in einem mit dem Drehfeld mitrotierenden Koordinatensystem  $x', y'$  die zeitlichen Differentialquotienten der Magnetisierung verschwinden. Die Lösung ist bereits von BLOCH durchgeführt worden<sup>1</sup>. Man erhält für ein in der  $x'$ -Achse mitrotierendes Drehfeld

$$\left. \begin{aligned} M'_x &= \frac{\gamma H_1 \tau^2 \Delta \omega}{1 + (\Delta \omega \tau)^2 + (\gamma H_1)^2 \tau T} M_0, \\ M'_y &= \frac{\gamma H_1 \tau}{1 + (\Delta \omega \tau)^2 + (\gamma H_1)^2 \tau T} M_0, \\ M'_z &= \frac{1 + (\Delta \omega \tau)^2}{1 + (\Delta \omega \tau)^2 + (\gamma H_1)^2 \tau T} M_0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$\Delta \omega$  ist dabei durch (5) gegeben.

<sup>1</sup> BLOCH, F.: Phys. Rev. **70**, 460 (1946).

Geometrisch bedeutet die Lösung (12) ein um die  $z$ -Richtung präzessierendes magnetisches Moment mit dem Neigungswinkel  $\vartheta$  gegenüber der  $z$ -Achse, dessen Azimutalkomponente den Phasenverschiebungswinkel  $\varphi$  gegenüber der Richtung des Drehfeldes besitzt. Aus der Lösung (12) lassen sich die Gln. (3) und (4) leicht entnehmen.

R. WOLF hat auf die Anregung des Verfassers hin ein Kreiselmodell gebaut, mit dem die BLOCHSche Lösung (12) auf mechanischem Wege

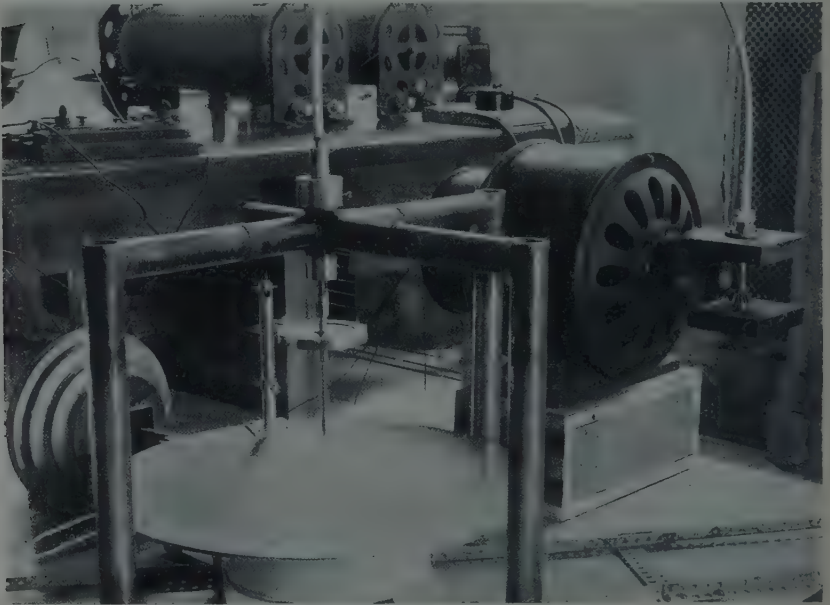


Fig. 2. Ansicht des Kreiselmodells

verifiziert werden sollte\*. In Fig. 2 ist die benutzte Apparatur zu sehen. Ein Kreisel hängt vertikal in einem Kugelgelenk an einer rotierenden Achse, die vom Motor her über eine biegsame Welle angetrieben wird. Am unteren freien Ende der Figurenachse des Kreisels greift ein horizontaler Schnurzug an, der über zwei an einer Messingsäule befestigte Rollen geführt wird, die auf einer rotierenden Messingscheibe montiert ist. Die Messingscheibe wird von dem gleichen Motor mit variabler Übersetzung angetrieben. Ein herabhängendes Gewicht hält den Schnurzug in Spannung.

Lenkt man den Kreisel aus seiner Ruhelage aus, so führt er auf Grund des Schwerfeldes eine normale Präzession um die Vertikalrichtung aus.

\* Herr Professor F. KIRCHNER, Köln, war so freundlich, mir die Korrektur seiner Arbeit zugänglich zu machen, die demnächst in der Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik erscheint und in der ähnliche Kreiselversuche geschildert werden, die auf der Goslaer Physikertagung im April 1954 gezeigt wurden.



Diese verschwindet aber infolge der Reibung im Kugelgelenk ohne Schnurzug expotentiell nach Maßgabe einer Relaxationszeit  $\tau$ , wobei die Figurenachse auf einer Spirale wieder in die Vertikalrichtung zurückkehrt. Die Analogie mit dem oben beschriebenen Verhalten des magnetischen Momentes ist offensichtlich.

Durch Einschalten des Schnurzuges, der die Funktion des Drehfeldes übernimmt, kann ein bleibender Präzessionskegel erzeugt werden. Der azimutale Phasenverschiebungswinkel  $\varphi$  ist in diesem Kreiselmodell der Winkel, den der Schnurzug mit der auf die Messingscheibe projizierten Figurenachse bildet. Durch Beobachtung dieses Winkels läßt sich die Gl. (4) verifizieren.

Stimmt die Geschwindigkeit des Schnurzuges mit der der Drehzahl des Kreisels entsprechenden Präzessionsfrequenz im Schwerfeld überein, so tritt Resonanz auf. Dabei steigt der Öffnungswinkel  $\vartheta$  des Präzessionskegels resonanzhaft an, während der azimutale Phasenwinkel  $\varphi$  in der aus Gl. (4) ersichtlichen Weise durch  $90^\circ$  geht. Die Resonanzerscheinung wird dabei durch mehr oder weniger schnelle Rotation von Messingscheibe und Kreisel hervorgerufen.

Bringt man unterhalb der Messingscheibe, was in Fig. 2 ebenfalls ersichtlich ist, eine Magnetisierungswicklung an, die auf die eiserne Figurenachse anziehend einwirkt, so kann die Resonanz auch durch künstliche magnetische Verstärkung des Erdfeldes infolge der damit verbundenen Änderung der Präzessionswinkelgeschwindigkeit hervorgerufen werden. Dieser Versuch entspricht der in der Technik der Kernresonanzversuche oft benutzten Methode, das Magnetfeld einer langsam-periodischen Änderung zu unterwerfen (zu „wobbeln“), wobei die Resonanzstelle periodisch durchfahren wird und stehende oszillographische Bilder der Kerninduktion, Kernabsorption oder Kerndispersion gewonnen werden können.

Lehrreich sind die bei dem mechanischen Modell leicht zu überblickenden Leistungsverhältnisse. In Fig. 3 bedeuten  $x'$ ,  $y'$  ein mit der Messingscheibe fest verbundenes mitrotierendes Koordinatensystem. Der Schnurzug wirke in Richtung der  $x'$ -Achse.

Der Radiusvektor  $r$ , der mit der  $x'$ -Achse den Winkel  $\varphi$  bildet, liegt in Richtung der Auslenkung des Kreisels. Der Schnurzug greift dann parallel zur  $x'$ -Achse am Endpunkt von  $r$  an. Projiziert man die Spann-

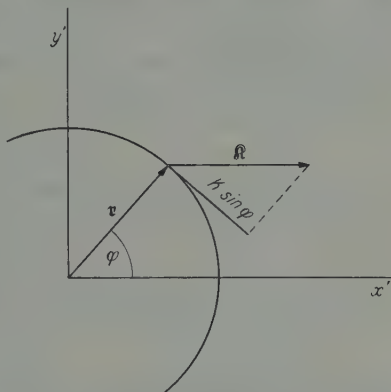


Fig. 3. Zur Berechnung der bei einem Umlauf aufzubringenden Arbeit

kraft  $\mathfrak{R}$  des Schnurzuges auf die Tangentenrichtung senkrecht zum Radiusvektor, so erhält man die Kraftkomponente  $K \sin \varphi$ , die am Hebelarm  $r$  angreift und pro Umlauf die Arbeit  $K \cdot \sin \varphi \cdot 2\pi r$  leistet. Wird die Kreisfrequenz des Schnurzuges wie oben mit  $\omega$  bezeichnet, so folgt für die aufzubringende Leistung:

$$L = \omega r K \sin \varphi. \quad (13)$$

Diese Leistung wird von der rotierenden Messingscheibe übertragen.

Die mechanische Formel (13) kann sehr leicht auf den magnetischen Fall übertragen werden, wenn wir uns am Endpunkt von  $r$  eine magnetische Polstärke  $\phi$  vorstellen, an der das Drehfeld  $\mathfrak{H}_1$  mit der Kraft

$$K = H_1 \cdot \phi$$

angreift. Das azimutale magnetische Moment erscheint dann in der Form

$$M_{az} = r \cdot \phi,$$

und die Leistungsformel (13) geht über in

$$L = \omega M_{az} H_1 \sin \varphi. \quad (14)$$

Hier bedeutet  $\varphi$  die Phasenverschiebung zwischen dem magnetischen Moment und der Feldstärke  $\mathfrak{H}_1$  des Drehfeldes. Man erhält eine maximale Verlustleistung, wenn diese Phasenverschiebung im Resonanzfall den maximalen Betrag von  $90^\circ$  erreicht. Die Verlustleistung wird von dem elektrischen Schwingkreis gedeckt, dessen Induktivität das Drehfeld bzw. das an Stelle des Drehfeldes oft benutzte schwingende Wechselfeld liefert. In einer häufig verwandten experimentellen Anordnung wird diese Leistungsaufnahme zur Anzeige der Kernresonanz herangezogen.

Vernachlässigt man die Reibung bei der Bewegung des mechanischen Kreisels vollständig, so ist nach den Sätzen der Kreiseltheorie die zeitliche Änderung des Drehimpulses  $\mathfrak{D}$  des Kreisels gleich dem von dem Schwerfeld ausgeübten Drehmoment:

$$\frac{d\mathfrak{D}}{dt} = M [\mathbf{r}_s \mathbf{g}]. \quad (15)$$

Dabei ist  $M$  die Masse des Kreisels,  $\mathbf{r}_s$  der Ortsvektor des Schwerpunktes vom Aufhängepunkt aus gerechnet und  $\mathbf{g}$  die Erdbeschleunigung. Wir zeigen nun, daß diese Kreiselgleichung durch die Reibungseffekte in der Kreiselaufhängung in derselben Weise zu ergänzen ist, wie das von den BLOCHSchen Gleichungen her bekannt ist. Dazu bedenken wir, daß zu dem Drehmoment der Schwerkraft noch ein Reibungsmoment hinzutritt, das wir an Hand von Fig. 4 berechnen wollen. In Fig. 4 ist angenommen, daß die Figurenachse  $F$  des Kreisels am Ende in eine Ku-

gel  $K$  übergeht, die in der Kugelzone  $Z$  eingehängt ist.  $Z$  rotiert, vom Motor angetrieben, um eine vertikale Achse mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega_0$ . Der Drehvektor  $u_0$  mit dem Betrage  $\omega_0$  ist in der Figur eingezeichnet. Die Pfanne  $Z$  nimmt auf Grund einer Schmiermittelreibung die Kugel mit, so daß der Kreisel mit der Winkelgeschwindigkeit  $u_1$  um seine Figurenachse rotiert.

Zur Berechnung des Reibungsmomentes führen wir die Relativgeschwindigkeit

$$v = [u \, r]$$

mit

$$u = u_1 - u_0$$

ein. Das gesamte Reibungsmoment  $\mathfrak{R}$  stellt sich dann als Integral über die Flächenelemente der Kugelzone unter Einführung einer Reibungskonstanten  $\alpha$  in folgender Weise dar:

$$\mathfrak{R} = -\alpha \int ([r[u_1 r]] - [r[u_0 r]]) dF. \quad (16)$$

Führen wir einen Vektor  $\mathfrak{d}$  in Richtung von  $u_1$  ein mit dem Betrag  $d = 2\pi r^4 \omega_1$ , so erhält man für die Komponenten des Reibungsmomentes:

$$R_x = -d_x \alpha \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \sin \Theta (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \Theta) d\Theta,$$

$$R_y = -d_y \alpha \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \sin \Theta (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \Theta) d\Theta,$$

$$R_z = (2\pi r^4 \omega_0 - d_z) \alpha \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \sin^3 \Theta d\Theta.$$

Der Betrag  $D$  des Drehimpulsvektors des mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega_1$  rotierenden Kreisels, der als Scheibe mit dem Radius  $R$  aufgefaßt werde (vgl. Fig. 4), beträgt, wenn  $\rho$  die Dichte und  $h$  die Dicke der Scheibe bedeuten:

$$D = 2\pi R^4 \rho h \omega_1.$$

Würde der Kreisel mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega_0$  rotieren, was vollkommenem Mitlauf mit der Kugelzone  $Z$  entspräche, so betrüge der Drehimpuls

$$D_0 = 2\pi R^4 \rho h \omega_0.$$

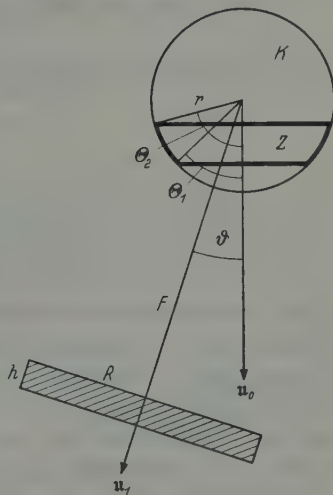


Fig. 4. Zur Aufhängung des Kreisels.  
(Kreisel nicht maßstabgetreu)

Mit den Definitionen

$$\tau = \frac{R^4 \varrho h}{\alpha r^4} \cdot \frac{1}{\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \sin \Theta (1 - \frac{1}{2} \sin^2 \Theta) d\Theta},$$

$$T = \frac{R^4 \varrho h}{\alpha r^4} \cdot \frac{1}{\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \sin^3 \Theta d\Theta}$$

ergeben sich dann die Bewegungsgleichungen des Kreisels in der Form:

$$\frac{dD_x}{dt} + \frac{D_x}{\tau} = M [r_s g]_x,$$

$$\frac{dD_y}{dt} + \frac{D_y}{\tau} = M [r_s g]_y,$$

$$\frac{dD_z}{dt} + \frac{D_z}{T} = M [r_s g]_z + \frac{D_0}{T}.$$

Zu der gewöhnlichen Kreiselgleichung (15) treten also in derselben Weise Dämpfungsglieder hinzu, wie das von den BLOCHSchen Gleichungen her bekannt ist. Es erscheinen wieder zwei charakteristische Relaxationszeiten  $\tau$  und  $T$ , die durch die Art der Kreiselaufhängung bestimmt sind. Sie haben physikalisch analoge Bedeutungen wie früher:  $\tau$  gibt an, wie schnell die Azimutalkomponenten des Drehimpulses verschwinden,  $T$  bestimmt die Zeit, bis sich die Tourenzahl des vertikal hängenden Kreisels auf Grund der Reibung der Tourenzahl der Kugelzone angeglichen hat. Die Analogie mit der eingangs betrachteten Einstellung des von der LANGEVINSchen Theorie vorausgesetzten thermodynamischen Gleichgewichtes im magnetischen Fall liegt unmittelbar auf der Hand.

In dem experimentell untersuchten Kreiselmodell wurde der Kreisel mit Hilfe einer Spiralfeder mit der rotierenden Pfanne so verbunden, daß keine Schlüpfung auftreten konnte. Auf diese Weise wurde die Relaxationszeit  $T$  praktisch gleich Null gemacht. Das bedeutet keine wesentliche Einschränkung der in der Azimutalebene zu beobachtenden Erscheinung, da in den Gln. (3) und (4) die Relaxationszeit  $T$  überhaupt nicht vorkommt.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Frankfurt a.M.

## Über die Strömungsverhältnisse an der Lippenöffnung von Orgelpfeifen\*

Von

H. DÄNZER und W. KOLLMANN

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. Oktober 1955)

Die Strömungsverhältnisse an der Lippenöffnung von Lippenpfeifen können unter vereinfachten Annahmen im elektrischen Analogieversuch untersucht werden. Die Meßergebnisse werden mathematisch gedeutet und ermöglichen eine Berechnung der Eigenfrequenzen unter besonderer Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse an der Lippe.

Die vorliegende Untersuchung über die Strömungsverhältnisse an der Lippenöffnung bei Pfeifen einfacher Geometrie soll eine Möglichkeit eröffnen, den Einfluß der Lippenöffnung auf das Eigenfrequenzspektrum einer Pfeife rechnerisch zu erfassen.

Unter Einführung des Geschwindigkeitspotentials  $\varphi$  ergibt sich für die Strömungsgeschwindigkeit  $v$ , wenn die Strömung wirbelfrei ist

$$v = - \operatorname{grad} \varphi, \quad (1)$$

wobei  $\varphi$  der Wellengleichung

$$\Delta \varphi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} \quad (2)$$

genügt. Darin ist  $c$  die Schallgeschwindigkeit. Mit der Dichte  $\varrho_0$  der ungestörten Atmosphäre erhalten wir den Druck aus

$$p = \varrho_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (3)$$

Wir legen in die Längsrichtung der Pfeife eine Koordinatenachse mit dem Nullpunkt  $x=0$  am oberen Pfeifenende. Das Rohrinne der Pfeife bis hinab zu einer Stelle  $x=\xi$ , an der das Störungsgebiet der Lippenöffnung beginnt, können wir bei der Lösung der Wellengleichung näherungsweise als lineares Problem betrachten.

Für die gedackte Pfeife erfüllt der Ansatz ( $k$  bedeutet die Wellenzahl  $k=2\pi/\lambda$ )

$$\varphi = \varphi_0 \cos kx \sin \omega t \quad (4)$$

an der Stelle  $x=0$  den Randwert  $v=0$ .

---

\* M. CZERNY und F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.



Für die offene Pfeife gilt

$$\varphi = \varphi_0 \sin kx \sin \omega t, \quad (5)$$

da der Druck (3) am offenen Ende verschwindet. Genau genommen befindet sich das Druckminimum infolge der Schallabstrahlung in der Abschlußfläche des um eine Längenkorrektur verlängert gedachten Rohres.

An der Grenzstelle  $x = \xi$  bilden wir in Analogie zum OHMSchen Gesetz den Strömungswiderstand des Schallstromes  $I = Q \cdot v$ , der durch den Pfeifenquerschnitt  $Q$  fließt:

$$W(\xi) = \frac{\varphi(\xi)}{I} = \frac{\varphi(\xi)}{Q \cdot v}. \quad (6)$$

Die Kenntnis von  $W(\xi)$  ermöglicht die Bestimmung der Wellenzahl  $k$  aus den Randbedingungen bei  $x = \xi$ :

$$W(\xi) = \frac{\varphi(\xi)}{Q \cdot v} = \frac{1}{Qk} \cotg k\xi \quad \text{für die gedackte Pfeife,} \quad (7)$$

$$W(\xi) = \frac{\varphi(\xi)}{Q \cdot v} = -\frac{1}{Qk} \operatorname{tg} k\xi \quad \text{für die offene Pfeife.} \quad (8)$$

In der Form

$$\left. \begin{array}{l} \cotg k\xi \\ -\operatorname{tg} k\xi \end{array} \right\} = \text{const} \cdot k \quad (9)$$

wobei  $W(\xi)$ , wie aus dem Folgenden hervorgeht, als unabhängig von  $k$  angesehen werden kann, zeigen diese Randbedingungen, daß die Eigenfrequenzen nicht streng harmonisch liegen und daß die Pfeifenmessungen die Abweichung von der harmonischen Lage und damit das Frequenzspektrum bestimmen.

Zur Ermittlung des Strömungswiderstandes bedenken wir, daß die Strömungsgeschwindigkeit in der Nähe der Lippenöffnung ein Maximum (Wellenbauch der Geschwindigkeit) besitzt. In diesem Bereich ist es näherungsweise erlaubt, in der Wellengleichung das Glied  $k^2 \cdot \varphi$  gegenüber dem  $\Delta$ -Operator zu vernachlässigen. Man erhält dann für das Potential  $\varphi$  die LAPLACE-Gleichung

$$\Delta \varphi = 0. \quad (10)$$

Physikalisch bedeutet diese Näherung, daß von einer Schallabstrahlung durch die Lippe der Pfeife abgesehen wird.

Nimmt man an, die Öffnungsfläche sei eine Äquipotentialfläche, so kann das Potential  $\varphi$  nach (1) auch als elektrisches Potential einer geladenen Metallplatte von der Gestalt der Öffnung mit der Ladungsdichte  $v_{\text{off}}/2\pi$  gedeutet werden. Die Kapazität einer solchen Platte läßt sich hier in der Form darstellen:

$$C = \left( \frac{\int v/2\pi dF}{\varphi} \right)_{\text{Öffnung}} = \frac{I}{2\pi \varphi_{\text{off}}}. \quad (11)$$

Bedenkt man, daß  $2\varphi_{\text{öff}}$  die Potentialdifferenz zwischen dem Außenraum und dem Innenraum der Pfeife bedeutet, so ergibt sich aus (6) und (11)

$$C = \frac{1}{\pi W}. \quad (12)$$

Ein Zusammenhang zwischen den akustischen und elektrischen Größen, der sich für die experimentelle Bestimmung des Strömungswiderstandes als vorteilhaft erweist, zeigt sich auf, wenn man den Luftstrom als elektrischen Strom in einem Elektrolyten mit der Leitfähigkeit  $\sigma$  deutet. Die im elektrischen Sprachgebrauch als „Widerstandskapazität“ bekannte Größe

$$W = \sigma \cdot R, \quad (13)$$

wobei  $R$  den in Ohm gemessenen elektrischen Widerstand zwischen einer Platte als einer Elektrode und dem Außenraum darstellt, ist identisch mit dem Strömungswiderstand der Luft nach Gl. (6).

Somit kann man den akustischen Widerstand  $W(x)$  an der Stelle  $x = \xi$  im Prinzip nach der folgenden Meßmethode bestimmen:

Eine Pfeife aus elektrisch isolierenden Wänden befinde sich in einem Elektrolyt-Bottich. Man lasse einen Strom fließen zwischen einer Elektrode, die die Potialebene  $\varphi(\xi) = \text{const}$  innerhalb der Pfeife vertritt, zu einer Elektrode im Außenraum der Pfeife und messe den OHMSchen Widerstand zwischen den Elektroden. Gl. (13) liefert dann den gesuchten Strömungswiderstand. Die Fig. 1 und 2 zeigen den Potentialverlauf im Innen- und Außenraum der Pfeife, der mit Sonden im Elektrolyten aufgenommen wurde. Fig. 2 zeigt die Potentialverhältnisse in der Symmetrieebene der Pfeife, Fig. 1 den Potentialverlauf in einer hierzu

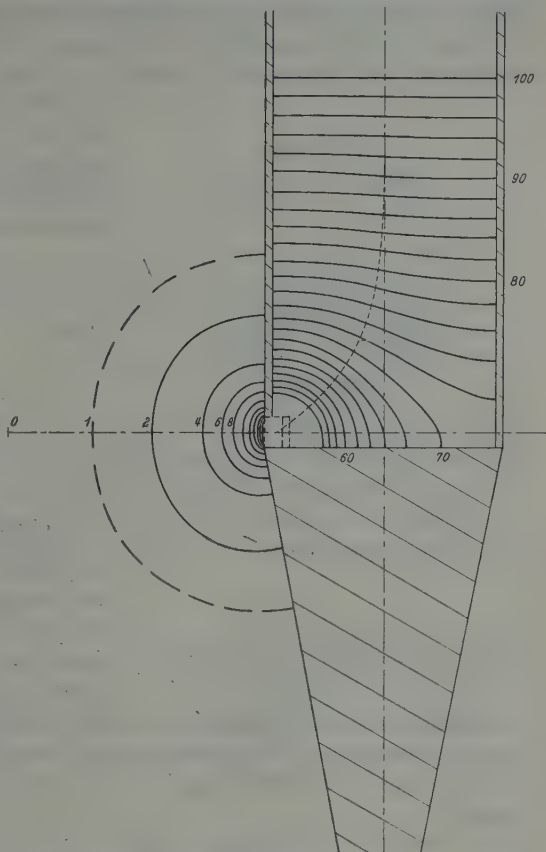


Fig. 1. Kurven gleichen Geschwindigkeitspotentials im Pfeifenlängsschnitt

senkrechten Ebene, die durch die Mitte der Lippenöffnung geht. Der Widerstand einer Pfeife mit quadratischem Querschnitt zeigt keine Abweichung von einer runden Pfeife gleich großen Querschnittes.

RAYLEIGH<sup>1</sup> berechnete den Widerstand einer ellipsenförmigen Öffnung mit den Halbachsen  $a$  und  $b$  in einer unendlich ausgedehnten

ebenen Wand, indem er gemäß Gl. (12) die Kapazität  $C$  einer Metallplatte gleicher Gestalt bestimmte.

Man erhält dafür

$$C = \frac{a}{F(e)}, \quad (14)$$

worin

$$F(e) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - e^2 \cos^2 \theta}};$$

$$e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$$

das elliptische Integral bedeutet.

Die RAYLEIGHsche Formel ist auf Orgelpfeifen mit rechteckigem Lippenquerschnitt nicht anwendbar. Für halbempirische Zwecke liegt es aber nahe, die doppelten

Fig. 2. Kurven gleichen Geschwindigkeitspotentials im Pfeifenquerschnitt

Halbachsen  $a, b$  der Ellipse durch Breite und Höhe der Rechtecköffnung zu ersetzen. Man gelangt dann auf Grund von (12) und (14) zu einer auch für rechteckigen Querschnitt brauchbaren Widerstandsformel

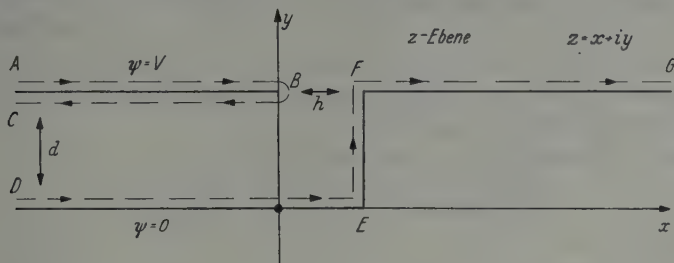
$$W(x) = \frac{F(e)}{\pi a} + \frac{d}{q} + \frac{L - x}{Q}, \quad (15)$$

in der die drei Terme den Widerstand der Öffnung, den Widerstand im Öffnungskanal und den Widerstand im Pfeifenrohr bedeuten. In Gl. (15) bedeuten  $Q$  den Pfeifenquerschnitt,  $q$  den rechteckigen Querschnitt der Lippenöffnung,  $d$  die Wandstärke der Pfeife in der Lippenöffnung und  $L$  die Länge der Pfeife. Die Gültigkeit von Formel (15) ist auf solche  $x$ -Werte beschränkt, die in dem von der Lippenöffnung nicht gestörten Potentialgebiet liegen.

Die Messungen haben ergeben, daß der nach Formel (15) berechnete Widerstandsverlauf aus dem Streubereich ( $\pm 6\%$ ) der gemessenen Werte nicht heraustritt.

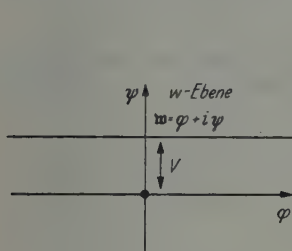
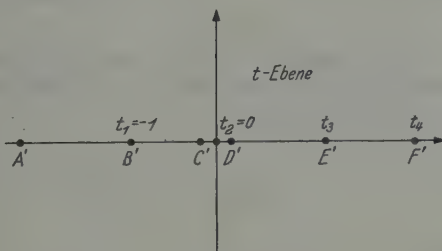
<sup>1</sup> LORD RAYLEIGH: Theory of Sound, Bd. II, Kap. XVI, §306.

Im folgenden deuten wir die Symmetrieebene der Pfeife als komplexe Zahlenebene und zeigen, daß in dieser Ebene die theoretische Lösung des analogen zweidimensionalen Randwertproblems qualitativ gut übereinstimmt mit der in Fig. 2 dargestellten empirischen Lösung des dreidimensionalen Problems.


Fig. 3.  $z$ -Ebene

Für die mathematische Formulierung der zweidimensionalen Randwertaufgabe stellen wir den Pfeifenlängsschnitt in der  $x$ - $y$ -Ebene dar.

Unser Problem erscheint damit als Verallgemeinerung des bekannten zweidimensionalen Kondensatorproblems, bei dem die komplexe Funktion  $w = \varphi + i\psi$  eine Rolle spielt, in der  $\psi(z)$  das elektrische Potential


Fig. 4.  $w$ -Ebene

Fig. 5.  $t$ -Ebene

und  $\varphi(z)$  den Kraftfluß bedeuten. Dem Punkt  $B$  werden wir zweckmäßigerweise die Werte  $\varphi=0$  und  $\psi=V$  zuordnen.  $V$  bedeutet die „Potentialdifferenz“ zwischen den beiden Belegungen.

Die mathematische Behandlung hat also folgendermaßen zu erfolgen: Wir bilden die eine Belegung  $D, E, F, G$  in die reelle Achse der  $w$ -Ebene ab, auf der dauernd  $\psi=0$  ist. Die andere Belegung  $A, B, C$  wird dann durch eine Parallele im Abstand  $i \cdot V$  zur reellen Achse dargestellt.

Die gesuchte Abbildung nehmen wir in zwei Schritten vor. Zunächst bilden wir die beiden Belegungen  $A, B, C$  und  $D, E, F, G$  der  $z$ -Ebene auf die gesamte reelle Achse der  $t$ -Ebene ab mittels der Abbildung

$$\frac{dz}{dt} = k(t-t_1)^{-\frac{\alpha_1}{\pi}} \cdot (t-t_2)^{-\frac{\alpha_2}{\pi}} \cdot (t-t_3)^{-\frac{\alpha_3}{\pi}} \cdot (t-t_4)^{-\frac{\alpha_4}{\pi}}. \quad (16)$$

Die  $t$ -Ebene wird dann durch die Abbildung

$$w = \frac{V}{\pi} \log t$$

auf die  $w$ -Ebene abgebildet. Setzen wir oben fest, daß dem Punkt  $B$   $\varphi=0$  und  $\psi=V$  entsprechen möge, so wird  $t_1=-1$ .

$t_2=0$  bedeutet, daß der Punkt  $z=-\infty$  der  $z$ -Ebene in den Nullpunkt der  $t$ -Ebene fällt. Der Belegung  $A, B, C$  entspricht dann die negativ reelle Achse der  $t$ -Ebene, während die andere Belegung  $D, E, F, G$  positiv reellen Werten entspricht.

Für die Abbildung von  $z$  auf  $t$  ergibt sich also:

$$\frac{dz}{dt} = k(t+1)^{+1} \cdot t^{-1} \cdot (t-t_3)^{-\frac{1}{2}} \cdot (t-t_4)^{+\frac{1}{2}}.$$

Damit wird

$$\left. \begin{aligned} \int dz &= k \cdot \int \frac{1+t}{t} \cdot \sqrt{\frac{t-t_4}{t-t_3}} dt \\ &= z_0 + k \left\{ \sqrt{(t-t_4)(t-t_3)} + \left( \frac{t_3-t_4}{2} + 1 \right) \log \frac{\sqrt{t-t_3} + \sqrt{t-t_4}}{\sqrt{t-t_3} - \sqrt{t-t_4}} - \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{\frac{t_4}{t_3}} \cdot \log \frac{\sqrt{t_4(t-t_3)} + \sqrt{t_3(t-t_4)}}{\sqrt{t_4(t-t_3)} - \sqrt{t_3(t-t_4)}} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Zur Festlegung der Konstanten  $k$ ,  $t_3$  und  $t_4$  erhält man aus dem Abstand  $\overline{CD}$  der  $z$ -Ebene bei  $z \rightarrow -\infty$  (dem entspricht  $t \rightarrow 0$  in der  $t$ -Ebene) eine erste Bedingung:

$$\int_C^D dz = id = k \int_0^\pi \sqrt{\frac{t_4}{t_3}} \cdot \frac{i \varrho e^{i\varphi} d\varphi}{\varrho e^{i\varphi}} = i \pi k \sqrt{\frac{t_4}{t_3}}$$

oder

$$d = \pi \cdot k \sqrt{\frac{t_4}{t_3}}. \quad (18)$$

Eine weitere Bedingung ergibt sich für den Abstand  $\overline{EF}$  (siehe Darstellung der  $z$ -Ebene bzw.  $t$ -Ebene):

$$\int_E^F dz = id = k \int_{t_3}^{t_4} \frac{1+t}{t} \sqrt{\frac{t-t_4}{t-t_3}} dt,$$

woraus folgt:

$$d = k \frac{\pi}{2} \cdot \left\{ 2 \sqrt{\frac{t_4}{t_3}} - t_3 + t_4 - 2 \right\}. \quad (19)$$

Durch Gleichsetzen der beiden Bedingungen (18) und (19) erhalten wir

$$t_4 - t_3 = 2. \quad (20)$$



Damit folgt für die Abbildungsfunktion [Gl. (17)]

$$z = z_0 + k \left\{ \sqrt{(t - t_4)(t - t_3)} - \sqrt{\frac{t_4}{t_3}} \log \frac{\sqrt{t_4(t - t_3)} + \sqrt{t_3(t - t_4)}}{\sqrt{t_4(t - t_3)} - \sqrt{t_3(t - t_4)}} \right\}. \tag{21}$$

Setzen wir die Lippenhöhe  $\overline{BF}$  (siehe  $z$ -Ebene) gleich  $h$ , so folgt als weitere Bedingung

$$h = \int_B^F dz = -k \left\{ -\sqrt{(1 + t_4)(1 + t_3)} - \sqrt{\frac{t_4}{t_3}} \cdot \log \frac{\sqrt{t_4(1 + t_3)} + \sqrt{t_3(1 + t_4)}}{\sqrt{t_4(1 + t_3)} - \sqrt{t_3(1 + t_4)}} \right\}. \tag{22}$$

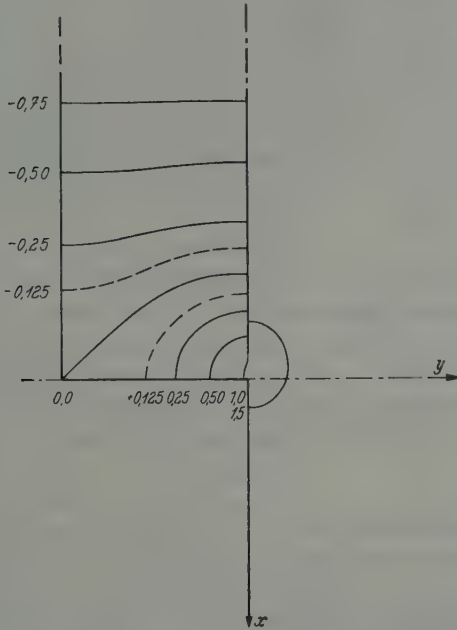


Fig. 6. Kurven  $\varphi = \text{const}$  (berechnet). Die Normierung ist im Gegensatz zum Text so getroffen, daß der durch die linke Ecke innerhalb der Pfeife gehenden Kurve der Wert  $\varphi = 0$  zugeordnet wurde

Mit den Bedingungen (18), (19) und (22) sind die drei Konstanten  $k$ ,  $t_3$  und  $t_4$  als bekannt anzusehen.

Durch numerische Auswertung erhält man Äquipotentiallinien des Geschwindigkeitspotentials, wie sie in Fig. 1 dargestellt sind. Qualitativ ergibt sich eine Übereinstimmung mit den Messungen im Falle des dreidimensionalen Randwertproblems.

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke, Erlangen

## Zum Anodenmechanismus des thermischen Argonbogens\*

Von

G. BUSZ-PEUCKERT und W. FINKELNBURG

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Oktober 1955)

Zur Klärung des Anodenmechanismus in frei brennenden Argonbögen wurde der Anodenfall in einem Stromstärkebereich von 10 bis 200 Amp und Bogenlängen zwischen 2 und 10 mm durch Sondenmessungen bestimmt. Gleichzeitig wurde die von der Anode aufgenommene Leistung durch Messung der Temperaturerhöhung des Kühlwassers mit einem Thermoelement bestimmt und mit der im Bogen und im Anodenfallgebiet umgesetzten elektrischen Leistung verglichen. Bei niedrigen Stromstärken wurde eine anodische Kontraktion des Bogens beobachtet. Die Ergebnisse lassen sich aus der Wirkung der kathodischen und beim kontrahierten Bogen einer zusätzlichen anodischen Plasmaströmung erklären.

### I. Einleitung

In zwei früheren Arbeiten [3], [4]\*\* wurde das Temperatur- und Spannungsverhalten von Hochstrombögen in Argon und Stickstoff zwischen gekühlten Metallelektroden sowie die Abhängigkeit des Anodenfalles oberhalb 50 Amp von Bogenlänge und Stromstärke beschrieben. Zwischen dem Anodenfall  $U_A$  und der Achsentemperatur  $T$  des Plasmas vor der Anode war für den Argonbogen die Beziehung

$$U_A = A - B T$$

gefunden worden, in der  $A$  und  $B$  von Bogenlänge und Stromstärke unabhängige Konstanten sind. Dieses Ergebnis hatten wir mit einem Anodenmechanismus zu deuten versucht [8], der dem ECKERSchen Kathodenmechanismus entspricht. Nach ECKER soll ja ein wesentlicher Teil der Ladungsträger im Plasma vor der Kathode durch thermische Ionisierung erzeugt werden, wobei die Säule hier so stark kontrahieren soll, daß durch die mit der Kontraktion verbundene erhöhte Temperatur die nötigen Träger geliefert werden können. ECKER hat die Zusammenhänge durchgerechnet [5], [6] und vermutet; daß die Verhältnisse an der Anode ähnlich liegen [7], wobei hier weniger Energie zur Ionisierung erforderlich ist, weil nur die wenigen zur Kompensation der Raumladung

\* Den Herren Professor Dr. M. CZERNY und Professor Dr. F. HUND zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Im folgenden mit I bzw. II bezeichnet.

des Elektronenstromes benötigten, zur Kathode hin abströmenden positiven Ionen ersetzt werden müssen. Inzwischen ist von MAECKER [10] am Beispiel des Hochstromkohlebogens gezeigt worden, daß in Bögen mit kathodischer Kontraktion eine Plasmaströmung in Richtung auf die Anode entsteht, die unter Umständen eine Drift der Ionen zur Kathode völlig verhindern kann. Dieser Effekt muß bei unseren kathodisch stark kontrahierten Hochtemperaturbögen sicher mit berücksichtigt werden. Zur weiteren Klärung des Anodenmechanismus haben wir daher die früheren Messungen des Anodenfalles beim Argonbogen auf den Bereich geringer Stromstärken erweitert sowie die zur Anode transportierte Leistung als Funktion von Stromstärke und Bogenlänge gemessen.

## II. Experimentelles

Unsere Bogenanordnung entsprach der in I beschriebenen mit dem Unterschied, daß an Stelle der kalottenförmigen Anode eine von unten gekühlte Kupferplatte verwendet wurde (Fig. 1). Da der Anodenfall von der Anodentemperatur etwas abhängt, weichen die mit dieser anders gekühlten Anode gemessenen Werte um 1 bis 2 V von den früheren Messungen ab.

Der Anodenfall wurde ähnlich wie in II durch Messungen des Plasmopotentials etwa 1 mm vor der Anode mit einer 0,3 mm starken Wolframsonde bestimmt, und zwar bei Stromstärken zwischen 10 und 200 Amp und Bogenlängen zwischen 2 und 10 mm.

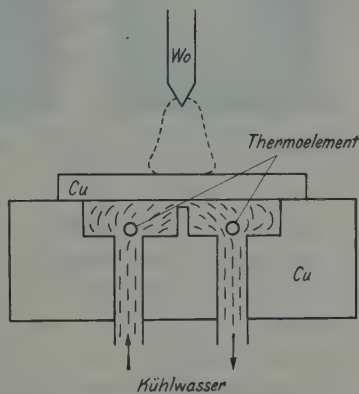


Fig. 1. Schematische Anordnung des Bogens

Zur Messung der von der Anode aufgenommenen Leistung wurden gemäß Fig. 1 die beiden Lötstellen eines Chromnickel-Konstantan-Thermoelementes in den Zu- und Abfluß des Kühlwassers unter der Anodenplatte eingeführt und die Temperaturerhöhung des Wassers gemessen. Zusammen mit der Bestimmung der pro Zeiteinheit durchgeströmten Wassermenge konnte so die von der Anode aufgenommene Wärmeleistung berechnet werden.

Der anodische Ansatz wurde in einer vergrößerten Abbildung beobachtet und die Stromdichte aus dem sichtbaren Durchmesser abgeschätzt.

Die Brennspannung wurde bei allen Versuchen mitgemessen und sichergestellt, daß der Spannungsabfall zwischen Stromzuführung und Elektrodenoberflächen vernachlässigbar war.

## III. Ergebnisse

Die Abhängigkeit des Anodenfalles von der Stromstärke ist für verschiedene Bogenlängen in Fig. 2 wiedergegeben. Im Bereich bis etwa

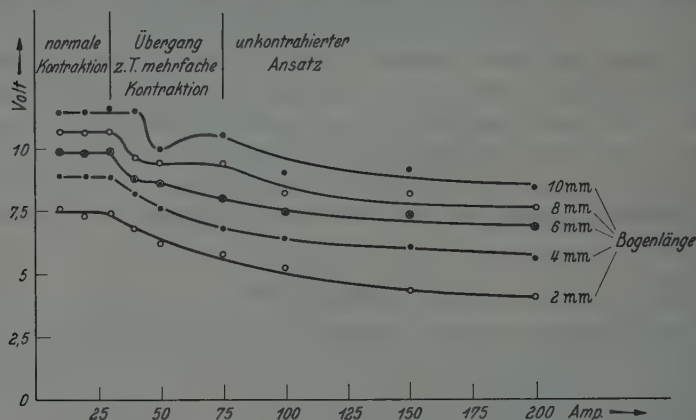


Fig. 2. Abhängigkeit des Anodenfalles von der Stromstärke für verschiedene Bogenlängen

30 Amp ist  $U_A$  von der Stromstärke unabhängig und zeigt bei höheren Stromstärken den schon in II gefundenen Abfall. In beiden Bereichen

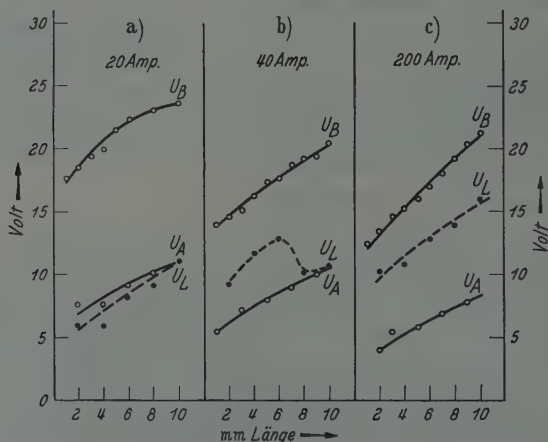


Fig. 3 a—c. Abhängigkeit des Anodenfalles  $U_A$ , der Brennspannung  $U_B$  und der zur Anodenleistung erforderlichen Spannung  $U_L$  von der Bogenlänge für verschiedene Stromstärken

wächst der Anodenfall mit zunehmender Bogenlänge. In Fig. 3 ist der Anodenfall für drei feste Stromstärken in Abhängigkeit von der Bogenlänge wiedergegeben.

Die von der Anode aufgenommene Leistung in Watt wurde ebenfalls für die angegebenen Stromstärken und Bogenlängen bestimmt. Von ihr

wurde die bei der Neutralisation der Elektronen pro Sekunde als Wärme frei werdende Energie abgezogen. Der Rest, den wir im folgenden als Anodenleistung bezeichnen wollen, wurde zum besseren Vergleich mit der Anodenfallspannung durch die Stromstärke dividiert und damit diejenige Spannung  $U_L$  bestimmt, die bei gegebener Stromstärke zur Erzeugung dieser Leistung erforderlich ist. Sie ist in Fig. 3 mit dem Anodenfall und der Brennspannung für drei typische Stromstärken in Abhängigkeit von der Bogenlänge wiedergegeben. Man kann dieses Ergebnis durch die Feststellung ausdrücken, daß es im Bogen (vgl.

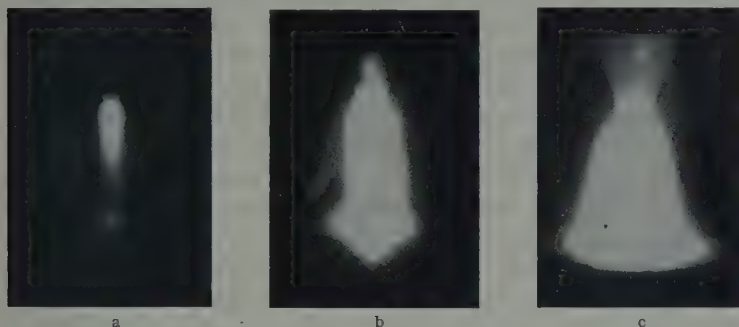


Fig. 4a–c. a, b Aufnahmen des kontrahierten Bogens bei 16 Amp (verschiedene Belichtungszeiten) und c des unkontrahierten Bogens bei 200 Amp

Fig. 1) eine horizontale Ebene gibt, unterhalb der alle umgesetzte elektrische Energie als Wärmeenergie zur Anode gelangt. Ihre Lage ist dadurch bestimmt, daß ihre gegen die Anode gemessene Potentialdifferenz gleich ist der zur Anodenleistung erforderlichen Spannung.

Der Anodenansatz zeigt bei Stromstärken bis zu 30 Amp für alle Bogenlängen eine Kontraktion auf 1 bis 2 mm Durchmesser. Bei konstanter Bogenlänge ergibt sich in diesem Gebiet die abgeschätzte Stromdichte vor der Anode als unabhängig von der Stromstärke. Bei konstanter Stromstärke sinkt die Stromdichte mit zunehmender Bogenlänge. Im Bereich über 75 Amp ist der anodische Ansatz in allen untersuchten Längen unkontrahiert. Fig. 4 zeigt zwei Beispiele des kontrahierten Bogens bei 16 Amp (in schwacher und starker Belichtung) sowie ein Beispiel des unkontrahierten Ansatzes bei 200 Amp. Der Bogen Durchmesser vor der Anode kann hier Werte bis zu 10 mm annehmen. In diesem Gebiet steigt die Stromdichte bei konstanter Länge mit wachsender Stromstärke und bei konstanter Stromstärke mit abnehmender Bogenlänge. Der Übergang vom kontrahierten in den unkontrahierten Bogen erfolgt bei kleinen Bogenlängen stetig über einem Stromstärkebereich von etwa 5 Amp. Bei größeren Bogenlängen treten in einem Übergangsbereich zwischen 30 und 75 Amp sprunghaft mehrere



Ansätze auf, die sich schnell auf der Anode bewegen und dauernd ändern. Der Bogen brennt dann sehr unruhig.

Die Brennspannung fällt bei mittlerer Bogenlänge zwischen 10 und 30 Amp etwa von 30 V auf 15 V und zeigt bei höheren Stromstärken den von uns in I wiedergegebenen Verlauf mit schwachem Abfall bis zu etwa 100 Amp und schwachem Anstieg zu höheren Stromstärken.

#### IV. Diskussion

Wir haben hier als Anodenfall den mit Sonden meßbaren Spannungsabfall über dem letzten Millimeter des Bogens bezeichnet, obwohl man meist unter dem Anodenfallgebiet ein sehr viel begrenzteres Gebiet versteht. So haben BLOCK und FINKELNBURG [2] experimentell gezeigt und BEZ und HÖCKER [9] theoretisch begründet, daß bei einem Feldionisationsmechanismus das Anodenfallgebiet sich nur über einige freie Weglängen erstreckt. Bei unseren Hochtemperaturbögen erwarten wir theoretisch kein solches ausgesprochenes Fallgebiet. HÖCKER hat bereits darauf hingewiesen, daß aus dem thermischen Mechanismus ein ausgedehntes Übergangsgebiet folgt, welches sich gegen die Säule nicht streng abgrenzen läßt. In ihm steigt die Feldstärke von der Säule her langsam auf Werte, die so hoch über der Säulenfeldstärke liegen, daß man den Potentialabfall über diesem ausgedehnten Gebiet sinnvoll doch als Anodenfall bezeichnen kann. Im Gegensatz zu dieser langsamen Potentialänderung vor der Anode fällt die Achsentemperatur von ihrem hohen Wert von etwa  $15\,000^\circ\text{K}$  dicht vor der Anode über einer Strecke von höchstens 0,1 mm auf die Temperatur der gekühlten Anode ab. Beim unkontrahierten Bogen ist die Ausgangstemperatur die der Säule, während beim kontrahierten Bogen die Plasmatemperatur im Kontraktionsgebiet noch über die Säulentemperatur steigt, was aus der erhöhten Leuchtdichte zu ersehen ist. Fig. 4a zeigt dies an einer Aufnahme des anodisch kontrahierten Bogens bei 16 Amp.

Das gemessene Verhalten des Anodenfalles läßt sich qualitativ verstehen, wenn man die Plasmaströmungen, Temperatur und Ionisierung berücksichtigt.

Wir besprechen zunächst den anodisch kontrahierten Bogen. Da nach MAECKER [10] von jeder Kontraktionsstelle eine Plasmaströmung in axialer Richtung ausgeht, hat man beim anodisch kontrahierten Bogen Plasmaströmungen von der Kathode und von der Anode her zu berücksichtigen. Diese Strömungen treffen in etwa 1 mm Abstand von der Anode aufeinander, wodurch eine Art Teller entsteht, wie ihn MAECKER beschrieben hat, in welchem Plasma nach außen gelenkt wird (vgl. Fig. 4b). Die anodische Strömung zieht neutrales Gas in das Plasma hinein, das neu ionisiert werden muß. Diese Ionisation muß nach unseren Messungen rein thermisch erfolgen, da der Spannungs-

abfall, der in diesem Fall etwa zwischen der Tellerebene und der Anode gemessen wurde, stets unter der Ionisierungsspannung liegt. Die anodische Stromdichte und damit die Temperatur vor der Anode ist von der Stromstärke unabhängig. Deshalb ist, in Übereinstimmung mit unseren Messungen, auch der zur Erhaltung der „Ionisierungstemperatur“ erforderliche Spannungsabfall über diesem Gebiet stromstärkeunabhängig. Bei Vergrößerung der Bogenlänge wird die Wirkung der kathodischen Strömung im Verhältnis zu der anodischen schwächer, weil nach WIENECKE [12] die Strömungsgeschwindigkeit mit der Entfernung von der Kathode sehr schnell abnimmt und dieser Effekt daher überwiegt gegenüber der nur langsamen Abnahme der anodischen Strömung wegen der abnehmenden anodischen Stromdichte. Die anodische Strömung schiebt demzufolge den Teller weiter von der Anode weg und bewirkt einen zusätzlichen Ionenverlust in axialer Richtung, der um so größer wird, je größer die Bogenlänge, d.h. je schwächer der Einfluß der kathodischen Strömung wird. Damit muß der Anodenfall entsprechend unserem Befund mit wachsender Bogenlänge zunehmen. Wird bei großer und konstanter Bogenlänge die Stromstärke geändert, so ändert sich der Anodenfall nicht, weil sich kathodische und anodische Strömung in gleichem Maße ändern, der Teller im gleichen Abstand von der Anode bleibt und damit auch der axiale Ionenverlust konstant bleibt.

Die Anodenleistungsmessungen zeigen, daß beim kontrahierten Bogen (Fig. 3a) nahezu die gesamte im Anodenfall umgesetzte Leistung auf die Anode trifft. Bei der Deutung gehen wir von dem von zahlreichen Autoren bestätigten Befund aus, daß bei wenig strahlenden Bögen der Leistungsverlust infolge Wärmeleitung gegenüber allen übrigen Verlusten weitaus überwiegt. Vor der Anode aber wird durch Wärmeleitung die Leistung fast ausschließlich zur Anode transportiert. Das liegt daran, daß dicht vor der Anode ein Gebiet erhöhter Temperatur liegt und daher keine Wärmeenergie durch Leitung über dieses Temperaturmaximum hinweg zur Kathode transportiert werden kann, ein Effekt, den BAUER und SCHULZ [1] bereits für die entsprechenden Verhältnisse an der Kathode beschrieben haben. Da ferner der axiale Temperaturgradient vor der Anode wesentlich größer als der radiale ist, kann die radiale Wärmeleitung nur eine untergeordnete Rolle spielen. Daß bei unseren Messungen die Meßpunkte der Anodenleistung bzw. der zu ihrer Erzeugung erforderlichen Spannung etwas unterhalb der Anodenfallspannung liegen, kann jedoch wegen der verhältnismäßig großen Streuung nicht mit Sicherheit den radialen Energieverlusten zugeschrieben werden.

Beim anodisch unkontrahierten Bogen beobachten wir einen mit zunehmender Stromstärke  $I$  und Stromdichte  $j$  abnehmenden Anodenfall. Diese Tatsache läßt sich im wesentlichen durch die kathodische

Strömung erklären. Letztere ist um so stärker, je größer  $I$  und  $j$  sind [10] und wird schließlich so stark, daß überhaupt keine Ionen mehr zur Kathode hin abfließen können und ersetzt werden müssen. In diesem Grenzfall ist ein Anodenfall zum Ionenersatz also nicht mehr notwendig. Die Feldstärke und damit die Feldbeschleunigung der Ionen vor der Anode steigt nach II zwischen 100 und 200 Amp zwar leicht an, aber dieser Effekt ist gering im Verhältnis zu der ansteigenden Rücktreibungskraft durch die Strömung. Bei Bogenverlängerung wird wie beim kontrahierten Bogen die Wirkung der kathodischen Strömung schwächer. Weiter ist zu berücksichtigen, daß bei höherer Stromdichte auch die Temperatur vor der Anode ansteigt, und damit die gegen die Strömung abfließenden Ionen sowieso leichter thermisch ersetzt werden können. Welche Rolle diese empirisch gefundene Abhängigkeit des Anodenfalles von der Temperatur spielt, kann mangels ausreichender Kenntnis der Plasmatdaten unmittelbar vor der Anode bisher nicht berechnet werden. Für den Abfall des Anodenfalles mit wachsender Stromstärke dürfte jedenfalls sehr entscheidend sein, daß um so weniger Ionen zur Kathode hin abströmen können, je stärker die mit der Stromstärke wachsende kathodische Strömung ist.

Beim unkontrahierten Bogen gelangt sehr viel mehr als die im Anodenfall umgesetzte Leistung auf die Anode (vgl. Fig. 3c). Das beruht auf einem von MAECKER vorhergesagten Effekt [11]. Durch eine mit der Plasmaströmung verbundene Konvektion wird nämlich fast die gesamte zunächst radial durch Wärmeleitung abgeführte Leistung schließlich wieder der Anode zugeführt. Nicht zur Anode gelangt im wesentlichen die im Kathodenfall umgesetzte Wärmeleistung\* und der radiale Strahlungsverlust. Die Extrapolation der Kurven  $U_B$  und  $U_L$  in Fig. 3c auf die Bogenlänge Null führt in Übereinstimmung mit unseren früheren Abschätzungen (I) auf einen Kathodenfall von etwa 4 V. Die geringe Zunahme der Differenz  $U_B - U_L$  um etwa 2 V mit wachsender Bogenlänge könnte auf radiale Strahlungsverluste, die mit Verlängerung der Bogensäule größer werden, zurückgeführt werden. Sie wurde bei mehreren Meßreihen gefunden, jedoch mit einer Streuung, die von der Größenordnung des Effektes selbst ist, so daß keine zu weit reichenden Folgerungen aus ihm gezogen werden sollten.

Über das Übergangsgebiet zwischen anodisch kontrahiertem und unkontrahiertem Bogen, welches zwischen 30 und 75 Amp liegt, läßt

\* Von der im Kathodenfall zur Kathode hin abfließenden Energie wird zwar ein Teil zur Elektronenemission verbraucht und von den Elektronen als Austrittsenergie wieder zur Anode transportiert. Dieser Betrag ist aber in unseren Messungen abgezogen, wobei der Unterschied der Austrittsarbeiten zwischen Wolfram und Kupfer vernachlässigt wurde, da sie beim Wolfram wegen der höheren Temperatur stärker erniedrigt ist als beim Kupfer.

sich nur wenig sagen. Ein Bogen von 2 mm Länge ist z.B. bei 40 Amp einwandfrei unkontrahiert. Der Anodenfall zeigt deutlich das Verhalten des unkontrahierten Bogens. Bei größerer Bogenlänge treten Übergangserscheinungen auf, während der 10 mm lange Bogen schon eindeutige Kontraktion zeigt und sein Anodenfall im konstanten Bereich liegt. Für die Anodenleistung ist ein Beispiel bei 40 Amp in Fig. 3b wiedergegeben. Sie liegt bei kleiner Bogenlänge wesentlich über der Anodenfalleistung, bei Verlängerung fällt sie nahezu auf letztere ab, wenn Kontraktion eintritt.

Analoge Untersuchungen für den Stickstoffbogen ließen sich nicht durchführen, weil dieser bei niedrigen Stromstärken für exakte Messungen zu unstabil brennt. Es wurde lediglich die Anodenleistung für hohe Stromstärken (100 bis 200 Amp) bestimmt. Hier gelangten ähnlich wie beim Argonbogen etwa 60 bis 80% der Bogenleistung auf die Anode. Bei niedrigen Stromstärken wurde auch anodische Kontraktion beobachtet. Man kann annehmen, daß im Anodenmechanismus kein qualitativer Unterschied zwischen Argon- und Stickstoffbögen besteht, d.h. daß auch bei letzteren die Plasmaströmungen den Anodenfall und die Anodenleistung entscheidend beeinflussen.

Für Hilfe bei den der Arbeit zugrunde liegenden Messungen danken wir Fräulein B. MIETH, für aufschlußreiche Diskussionen Herrn Dr. MAECKER.

### Literatur

- [1] BAUER, A., u. P. SCHULZ: Z. Physik **139**, 197 (1954). — [2] BLOCK, M. J., u. W. FINKELNBURG: Z. Naturforsch. **8a**, 758 (1953). — [3] BUSZ, G., u. W. FINKELNBURG: Z. Physik **139**, 212 (1954). — [4] BUSZ-PEUCKERT, G., u. W. FINKELNBURG: Z. Physik **140**, 540 (1955). — [5] ECKER, G.: Z. Physik **132**, 248 (1952). — [6] ECKER, G.: Z. Physik **135**, 105 (1953). — [7] ECKER, G.: Z. Physik **136**, 1 (1953). — [8] FINKELNBURG, W.: Appl. Sci. Res. B **5**, 1 (1955). — [9] HÖCKER, K. H., u. W. BEZ: Z. Naturforsch. **10a**, 706 (1955). — [10] MAECKER, H.: Z. Physik **141**, 198 (1955). — [11] MAECKER, H.: Erscheint demnächst in Z. Physik. — [12] WIENECKE, R.: Z. Physik **143**, 128 (1955).
-



Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

## Über die Winkelkorrelationen bei Röntgen- und optischen Kaskaden\*

Von

WILLIAM MOELLERING\*\* und J. HANS D. JENSEN

(Eingegangen am 24. Oktober 1955)

Diskussion des Einflusses des Elektronen- und Kernspins auf die Winkelkorrelation zwischen zwei Strahlungsquanten bei sukzessiven Übergängen in der Atomhülle.

Veranlaßt durch eine Diskussionsbemerkung von Herrn H. KUHLENKAMPFF berechneten wir die Winkelkorrelationen zwischen den  $K$ - und  $L$ -Quanten bei der sukzessiven Auffüllung eines Loches in der  $K$ -Schale. Da es sich um elektrische Dipolstrahlungen handelt, glaubten wir zunächst, die Spinaufspaltung des  $2p$ -Niveaus vernachlässigen zu können, wenn wir die unten in (1) angegebene Kaskade betrachteten, d.h. im Experiment zwischen den  $K_{\alpha}$ - und  $K_{\alpha'}$ - und zwischen den  $L_{\eta}$ - und  $L_{\varepsilon}$ -Linien<sup>1</sup> nicht diskriminierten. Dann folgt aus den Tabellen von BIEDENHARN und ROSE<sup>2</sup> für die Winkelkorrelation zwischen den Strahlungen<sup>1</sup> für die Kaskade:

$$(1s) \xrightarrow{K_{\alpha} \text{ oder } K_{\alpha'}} (2p) \xrightarrow{L_{\varepsilon} \text{ oder } L_{\eta}} (3s) : w(\vartheta) = 1 + \cos^2 \vartheta, \quad (1)$$

worin  $\vartheta$  der Winkel zwischen den Richtungen des  $K$ - bzw.  $L$ -Quants ist, und  $w(\vartheta)d\Omega$  die relative Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß der Winkel  $\vartheta$  zwischen beiden Richtungen im Raumwinkel  $d\Omega$  liegt.

Es zeigt sich aber, daß die Winkelkorrelation wesentlich anders ist, wenn man die Aufspaltung der  $2p$ -Niveaus berücksichtigt; nach den gleichen Tabellen<sup>3</sup> ist für die Kaskade:

$$(1s\frac{1}{2}) \xrightarrow{K_{\alpha'}} (2p\frac{1}{2}) \xrightarrow{L_{\eta}} (3s\frac{1}{2}) \quad \text{die Verteilung isotrop,} \quad (2)$$

und für die Kaskade:

$$(1s\frac{1}{2}) \xrightarrow{K_{\alpha}} (2p\frac{3}{2}) \xrightarrow{L_{\varepsilon}} (3s\frac{1}{2}) : w(\vartheta) = 1 + \frac{3}{4} \cos^2 \vartheta. \quad (3)$$

\* FRIEDRICH HUND und MARIANUS CZERNY zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Fulbright fellow (Univ. of Illinois).

<sup>1</sup> Die Quantenzahlen sind jeweils die des „Loches“ in der betreffenden Schale; die Indizierung der  $K$ - und  $L$ -Strahlung ist die bei A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, Bd. I, 7. Aufl., 1951, S. 231.

<sup>2</sup> BIEDENHARN, L. C., u. M. E. ROSE: Rev. Mod. Phys. **25**, 729 (1953), s. Gl. (68)ff. und die Tabellen auf S. 746 und 747.



Die Verteilungen (2) und (3) sind also beide weniger anisotrop als die Verteilung (1). Berücksichtigt man weiter, daß, wegen der statistischen Gewichte<sup>3</sup>, die  $K$ -Schale in  $\frac{1}{3}$  der Fälle aus dem  $2p_{1/2}$ -Niveau, in  $\frac{2}{3}$  der Fälle aus dem  $2p_{3/2}$ -Niveau aufgefüllt wird, so ergibt sich, wenn man nicht zwischen den  $K_{\alpha}$ - und  $K_{\alpha'}$ -Quanten, bzw. zwischen den  $L_{\varepsilon}$ - und  $L_{\eta}$ -Quanten diskriminiert, statt (1) die Winkelkorrelation:

$$(1s_{1/2}) \longrightarrow \frac{(2p_{1/2})}{(2p_{3/2})} \longrightarrow (3s_{1/2}) : w(\vartheta) = 1 + \frac{3}{11} \cos^2 \vartheta. \quad (1')$$

Daß man bei den beiden Berechnungsweisen die unterschiedlichen Resultate (1) bzw. (1') erhält, legt die Frage nahe, unter welchen Bedingungen (1) bzw. (1') die beobachtbare Verteilung liefert. Das Ergebnis, das wir im Anhang begründen, ist ganz analog der von WEISSKOPF<sup>4</sup> und BREIT<sup>5</sup> behandelten Situation bei der Polarisation der Resonanzstrahlung. Wenn die Aufspaltung des Zwischenniveaus klein ist gegenüber seiner natürlichen Breite, interferieren die Wahrscheinlichkeitsamplituden für den Übergang über das eine und über das andere der Zwischenniveaus miteinander; dadurch entsteht die gleiche Winkelkorrelation, wie wenn das Niveau nicht aufgespalten wäre<sup>6</sup>. Dementsprechend ergibt die Berechnung, daß (1) gültig ist, wenn die Aufspaltung  $\delta$  des Zwischenniveaus (in unserem Beispiel des  $2p$ -Terms) klein ist gegenüber der natürlichen Linienbreite  $\gamma$  des Zwischenniveaus; umgekehrt gelten (2), (3) und (1') wenn  $\gamma \ll \delta$ . Auch für das Übergangsbereich läßt sich die Korrelation allgemein angeben: Für die Kaskade

$$(1s_{1/2}) \longrightarrow \frac{(2p_{1/2})}{(2p_{3/2})} \longrightarrow (3s_{1/2}) \text{ gilt:}$$

$$w(\vartheta) = \frac{\frac{11}{3} \delta^2 + 3\gamma^2}{\delta^2 + \gamma^2} + \frac{\delta^2 + 3\gamma^2}{\delta^2 + \gamma^2} \cos^2 \vartheta. \quad (4)$$

Aus (4) folgt (abgesehen von Normierungsfaktoren) die Gl. (1) für  $\delta \ll \gamma$ , und die Gl. (1') für  $\gamma \ll \delta$ . Für die Röntgenstrahlung liegt der Fall (1') vor.

Ebenso wie die Existenz des Elektronenspins die Anisotropie der Winkelkorrelation bei der  $K-L$ -Kaskade herabsetzt, kann auch der Kernspin die Winkelverteilung verändern. Die Bedingung dafür ist entsprechend<sup>7</sup>, daß  $\delta' \gg \gamma$  ist, wenn  $\delta'$  die Hyperfeinstrukturaufspaltung angibt. Diese Voraussetzung ist für die Röntgenniveaus nicht erfüllt,

<sup>3</sup> Vgl. z. B. STECH, B.: Z. Naturforsch. **7a**, 401 (1952).

<sup>4</sup> WEISSKOPF, V.: Ann. Phys. **9**, 23 (1934).

<sup>5</sup> BREIT, G.: Rev. Mod. Phys. **5**, 91 (1933).

<sup>6</sup> WEISSKOPF, V.: l. c., S. 47 und 53. — BREIT, G.: l. c., S. 119.

<sup>7</sup> Vgl. die analoge Diskussion für die Polarisation der Resonanzstreuung bei G. BREIT: l. c., S. 122.

da die Hyperfeinstrukturaufspaltung immer klein ist gegenüber der natürlichen Breite der Röntgenniveaus<sup>8</sup>. Dagegen könnte im optischen Gebiet die Messung der Winkelkorrelation (z.B. bei der Resonanzfluoreszenz) eine nützliche Kontrolle der optischen Bestimmung von Kernspins ergeben, insbesondere in solchen Fällen, in denen die Auflösung der Hyperfeinstrukturkomponenten nicht vollständig ist. Dann wäre eine zu Gl. (4) analoge Formel zu benützen.

Zum Beispiel in der Kaskade  $(s\ 1/2) \rightarrow (p\ 1/2) \rightarrow (s\ 1/2)$  bleibt die Isotropie bei jedem Wert des Kernspins erhalten, wenn die Aufspaltung des Anfangs- und Endterms unberücksichtigt bleibt, bei beliebiger Aufspaltung des Zwischenterms. Unter der gleichen Bedingung gilt für die Kaskade  $(s\ 1/2) \rightarrow (p\ 3/2) \rightarrow (s\ 1/2)$  für den Kernspin  $1/2$ ,

$$w(\theta) = \frac{61\delta'^2 + 56\gamma^2}{\delta'^2 + \gamma^2} + \frac{17\delta'^2 + 24\gamma^2}{\delta'^2 + \gamma^2} \cos^2 \theta,$$

worin  $\delta'$  die Hyperfeinstrukturaufspaltung des  $p\ 3/2$  Terms ist, und  $\gamma$  seine natürliche Breite.

### Anhang

Zur Begründung der Formel (4) betrachten wir der Einfachheit halber einen Fall, wo in der Kaskade  $s(\mu) \rightarrow p(m) \rightarrow s(\nu)$  der Endzustand scharf ist, z.B. ein Grundzustand des Atoms<sup>9</sup>.  $\mu, m, \nu$  sollen alle Quantenzahlen des Anfangs-, bzw. Zwischen-, bzw. Endzustands des Atoms zusammenfassen; deren Entartungen nicht vollständig aufgehoben zu sein brauchen. Wir fragen nach den Wahrscheinlichkeiten für die möglichen Endzustände des Systems Atom + Strahlung, wenn im Anfangszustand das Atom im Zustand  $\mu$  ist und keine Quanten im Strahlungsfeld sind. Die Antwort ist im wesentlichen schon bei WEISSKOPF und bei BREIT<sup>10</sup> angegeben. Wenn man sich auf Dipolstrahlung beschränkt, ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sukzessive zwei Quanten\* mit den Impulsen  $\mathbf{k}$  bzw.  $\mathbf{k}'$  und den Polarisationsvektoren  $\mathbf{e}$  bzw.  $\mathbf{e}'$  emittiert worden sind, während das Atom vom Ausgangszustand  $\mu$  über die Zwischenzustände  $m$  in den Endzustand  $\nu$  übergegangen ist:

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{e}, \mathbf{e}') = \frac{\text{const}}{(\hbar + \hbar' - \hbar_{\nu\mu})^2 + \gamma_\mu^2} \left| \sum_m \frac{(\mathbf{r}_{\nu m} \mathbf{e}') (\mathbf{r}_{m\mu} \mathbf{e})}{\hbar' - \hbar_{\nu m} + \frac{i}{2} \gamma_m} \right|^2. \quad (5)$$

Darin bedeuten  $\mathbf{r}_{\nu m}$  und  $\mathbf{r}_{m\mu}$  die betreffenden Ortsvektormatrixelemente des Atoms,  $\hbar_{\nu\mu}$  ist die Energiedifferenz der Atomzustände  $\mu$  und  $\nu$  usw.;  $\gamma_\mu$  ist die totale Breite des Ausgangszustands,  $\gamma_m$  die der Zwischenzustände  $m$ .

Zunächst tritt in den Formeln statt  $\gamma_m$  eine Matrix auf, die durch

$$\gamma_{m m'} = \frac{4\pi}{3} e^2 \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{r}_{m\nu} \mathbf{r}_{\nu m'}) \hbar_{\nu m} \varrho(\hbar_{\nu m})$$

\* Wir wählen die Einheiten so, daß  $\hbar = 1$  und  $c = 1$  ist.

<sup>8</sup> Nach freundlicher Mitteilung der Herren P. BRIX und H. KOPFERMANN.

<sup>9</sup> Er kann durch das Kernmoment aufgespalten sein in mehrere Zustände, die aber nicht durch Dipolstrahlung miteinander kombinieren. Der Fall, daß auch der Endzustand eine endliche Linienbreite hat, erfordert etwas umständlichere Formulierungen, die aber prinzipiell nichts Neues enthalten und für die Winkelkorrelationen das gleiche Resultat ergeben. Vgl. G. BREIT u. L. S. LOWEN, Phys. Rev. **46**, 590 (1934).

<sup>10</sup> WEISSKOPF, V.: l. c., Gleichung 53. — BREIT, G.: l. c., Gleichung 159.

gegeben ist, wo  $\rho$  die Zahl der Photonenzustände im Einheitsfrequenzintervall ist. Die Summe erstreckt sich über alle Zustände  $\nu$  die von  $m$  bzw.  $m'$  durch Dipolstrahlung erreichbar sind. Die Gl. (5) gilt nur<sup>11</sup>, wenn  $\gamma_{mm'}$  eine Diagonalmatrix ist. Diese Voraussetzung ist nicht nur erfüllt<sup>11</sup>, wenn die Zwischenzustandsentartung allein durch die magnetischen Quantenzahlen bei festem Drall bestimmt sind, sondern auch im allgemeineren Fall<sup>12</sup>, wenn  $m$  und  $m'$  zu Zuständen von verschiedenem Drall gehören. Ferner sind die Diagonalglieder von  $\gamma_{mm'} = \gamma_m \delta_{mm'}$  von  $m$  unabhängig<sup>12</sup>, so daß in Gl. (5) der Index  $m$  bei  $\gamma_m$  fortgelassen werden kann,  $\gamma_m = \gamma$  ist demnach die Breite jedes der Zwischenniveaus.

Wenn das Experiment nicht diskriminiert (bzw. nicht diskriminieren kann), über welche Zustände die Kaskade gelaufen ist, so muß man (5) über alle Photonenfrequenzen summieren. Es ergibt sich dann mit den Richtungsvektoren  $\mathbf{t}$  und  $\mathbf{t}'$  — die gemäß  $\mathbf{k} = k\mathbf{t}$  und  $\mathbf{k}' = k'\mathbf{t}'$  definiert sind — die relative Wahrscheinlichkeit

$$W(\mathbf{t}' \mathbf{e} \mathbf{e}') = \sum_{\mu \nu} \sum_{m m'} \frac{\gamma}{\gamma + i k_{m m'}} (\mathbf{r}_{m\mu} \mathbf{e}) (\mathbf{r}_{\mu m'} \mathbf{e}') (\mathbf{r}_{\nu m} \mathbf{e}') (\mathbf{r}_{m' \nu} \mathbf{e}'), \quad (6)$$

worin  $k_{m m'}$  die Energiedifferenz der Zwischenzustände  $m$  und  $m'$  angibt. Die Gl. (6) gilt ebenfalls, wenn die betrachteten Endzustände  $\nu$  der Kaskade nicht scharf sind, sondern eine endliche natürliche Breite haben. In diesem Fall wäre (5) durch einen etwas komplizierteren Ausdruck zu ersetzen, ohne daß in der Argumentation etwas Wesentliches geändert würde.

Interessiert man sich nur für die Winkelkorrelation zwischen den beiden Photonen, so muß man (6) über die Polarisationszustände der Photonen summieren. In unserem Beispiel, d.h. für die Kaskade (1'), bezeichnen  $\mu, \nu$  in (6) jeweils die zwei möglichen magnetischen Quantenzahlen,  $\pm 1/2$ , des Anfangs- bzw. Endzustands und  $k_{m m'} = \delta$  die Aufspaltung des  $2p$  Terms. Wenn wir das Koordinatensystem so orientieren, daß  $z$  in der Richtung  $\mathbf{t}$  ist, so kann  $\mathbf{e}$  in der  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung sein. Diese zwei Polarisierungen können wir auch durch  $\mathbf{e} \pm = \mathbf{e}_x \pm i \mathbf{e}_y$  beschreiben. Dann ergibt sich für die nicht verschwindenden Glieder der Summe (6), wenn man von einem Normierungsfaktor, der das Radialintegral enthält, absieht:

Tabelle 1

$\nu$	$\mu$	$(\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}) =$ Matrixkomponenten, die in nicht verschwindenden Gliedern auftreten	Beitrag zu $\sum_{\mathbf{e} \mathbf{e}'} W(\mathbf{t}' \mathbf{e} \mathbf{e}')$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$e_-$	$\frac{9}{2} \sum_{\mathbf{e}'}  e'_+ ^2$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$e_+$	$\frac{1}{2} \left( 5 + 4 \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + \delta^2} \right) \sum_{\mathbf{e}'}  e'_- ^2$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$e_-$	$4 \left( 1 - \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + \delta^2} \right) \sum_{\mathbf{e}'}  e'_z ^2$

und entsprechend für  $\nu = -1/2$ . Berücksichtigt man weiter, daß

$$\sum_{\mathbf{e}'} |e'_z|^2 = 1 - \cos^2 \theta \quad \text{und} \quad \sum_{\mathbf{e}'} |e'_\pm|^2 = 1 + \cos^2 \theta, \quad (7)$$

wo  $\cos \theta = (\mathbf{t} \mathbf{t}')$  ist, dann liefert die Summe der letzten Spalte in Tabelle 1 die Gl. (4).

<sup>11</sup> WEISSKOPF, V.: I. c., S. 49.

<sup>12</sup> Vgl. BREIT, G.: I. c., S. 118.

Aus dem Institut für angewandte Physik der Universität Frankfurt a. M.

## Untersuchungen an Thermoelementen aus dem System Iridium—Rhenium \*

Von

G. HAASE und G. SCHNEIDER

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. Oktober 1955)

Die Thermospannungen von Ir, Re und von Legierungen des Systems Ir—Re gegen W wurden bis 2450° C gemessen. Die obere Grenze für die Verwendbarkeit derartiger Thermoelemente dürfte je nach der Kombination zwischen 2000 und 2400° C liegen. Aus den systematischen Untersuchungen, die sich über das ganze Konzentrationsintervall erstreckten, ergibt sich als besonders geeignetes Thermopaar: Ir gegen IrRe 70 (mit 70 Gew.-% Re). Dieses Thermopaar könnte auch noch an leicht oxydierender Atmosphäre bei vertretbarer Lebensdauer zu reproduzierbaren Temperaturmessungen wenig oberhalb 2000° C verwandt werden, da sich bei der bevorzugten Re-Verflüchtigung über Oxydbildung eine Verminderung der Re-Konzentration des Re-Mischkristalls um 10 bis 15 % nur in einer verhältnismäßig geringen Temperaturfehlanzeige bemerkbar machen würde (etwa 30° C bei 2000° C).

### 1. Einleitung

Die Vorteile, welche die thermoelektrische Temperaturmessung gegenüber der optischen Pyrometrie bietet, sind immer wieder Anlaß zu Bemühungen gewesen, Thermoelemente für möglichst hohe Temperaturen zu finden<sup>1</sup>. Bei Annäherung an 2000° C nehmen die Schwierigkeiten für die Herstellung von brauchbaren Thermoelementen außerordentlich zu, weil nun meist lebhaft chemische Reaktionen, Diffusionsvorgänge und Gefügeänderungen zu erheblichen Störungen führen. Außerdem wird die Auswahl an entsprechend hochschmelzenden und noch bearbeitbaren Werkstoffen sehr gering. Zu den wenigen oberhalb 2000° C in Betracht kommenden Metallen gehören Ir, Re und die Ir—Re-Legierungen. Über die Eignung dieser Legierungen für Thermokombinationen wurde seither nichts bekannt. Wir stellten uns die Aufgabe, diese Lücke auszufüllen und durch systematische, über das ganze System Ir—Re erstreckte Untersuchungen festzustellen, bei welcher Legierungszusammensetzung sich besonders günstige Eigenschaften ergeben, die brauchbare Thermopaarungen erwarten lassen<sup>2</sup>.

\* M. CZERNY zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> SCHULZE, A.: Metallische Werkstoffe der Elektrotechnik. Berlin: Metall-Verlag 1950. — HENNING, F.: Temperaturmessung. Leipzig 1951. — EHRINGER, H.: Metall 8, 596 (1954).

<sup>2</sup> SCHNEIDER, G.: Diss. D. 30, 1955.



## 2. Herstellung der Prüfkörper

Die Metalle lagen als Pulver in den Reinheitsgraden 99,9% (Ir) und 99,6% (Re) vor. Zur Herstellung der Thermoschenkel wurden die Pulver bzw. die erforderlichen Mischungen mit 4 to/cm<sup>2</sup> zu Stäben von 2 × 5 × 100 mm gepreßt. Diese Preßlinge wurden zunächst im Molybdänofen bei 1900° C über 2 Std unter Wasserstoff vorgeglüht und dann im direkten Stromdurchgang in einer besonderen Sintervorrichtung etwa 30 min bei 2400° C in einem Hochvakuum, das besser als 10<sup>-4</sup> Torr war, nachgesintert. Die hierbei erreichte Dichte betrug 85 bis 95 % von der des entsprechenden Schmelzkörpers. Längere Legierungsschenkel ließen sich durch Zusammenschweißen einzelner Sinterkörper mit unmittelbarem Stromdurchgang herstellen.

## 3. Durchführung der Messungen

Als Meßraum diente ein im Hochvakuum betriebener Wolfram-Rohrofen. Die Meßstelle des zu untersuchenden Thermoelementes befand sich jeweils in der Mitte des 220 mm langen Wolframrohres (Innendurchmesser 19 mm, Wandstärke 1 mm), das innen ein Schutzrohr aus ZrO<sub>2</sub> trug. Die Temperatur der Vergleichsstelle (12 bis 15° C) war durch die Wasserkühlung von Kupferrohren bestimmt, die mit den Anschlüssen an der Vergleichsstelle in gutem Wärmekontakt standen und gleichzeitig die elektrischen Ableitungen zu den Kompensatoren bildeten. Als Bezugsmetall bewährte sich vor allem Wolfram, das als thermoelektrisches „Normal“ für höhere Temperaturen durch seine stark positive Stellung in der Spannungsreihe der Metalle ausgezeichnet ist. Vor der Messung wurde die Meßstelle jeweils bei 2000° C in einem Hochvakuum, das besser als 10<sup>-4</sup> Torr war, ausgeheizt.

Der Verlauf der Thermokurven wurde nach dem Kompensationsverfahren (mit H. & B.-Kompensatoren) durch vergleichende Messungen ermittelt: Von Raumtemperatur bis 600° C mit Fe/Konstantan, von 200 bis 1500° C mit Pt/PtRh 10, von 1000 bis 1750° C mit PtRh 6/PtRh 30. Diese Eichelemente wurden oberhalb 1000° C bis 2450° C durch ein optisches Pyrometer (Pyropto, H. & B.) bzw. durch die Eichkurve des Wolfram-Rohrofens ergänzt, in der die aufgenommene Ofenleistung als Funktion der Temperatur aufgetragen war. Als Fixpunkte dienten hierbei die Schmelzpunkte der reinen Metalle Pt, Rh und Ir. Das Schmelzen wurde bei Pt und Rh an 0,8 mm starken Drähten und bei Ir an 0,5 mm starken und etwa 1 mm breiten Blechstreifen beobachtet. Zwischen 1769 und 1960° C wurden jeweils 5 und zwischen 1960 und 2443° C 10 Meßpunkte aufgenommen.

## 4. Versuchsergebnisse

Die gegen Wolfram gemessenen Thermospannungen sind für Ir, Re und die Legierungsreihe IrRe 10, IrRe 20, ... bis IrRe 90 in Abhängigkeit



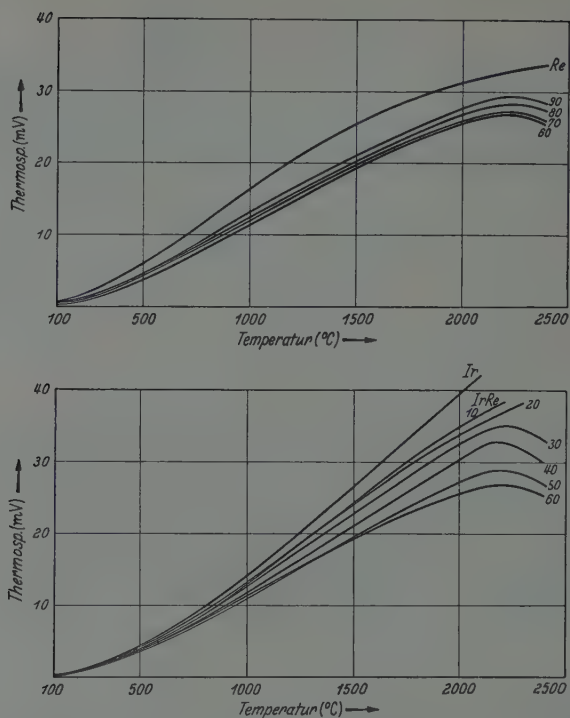


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der gegen W gemessenen Thermospannung für Ir, Re und Legierungen des Systems Ir-Re (die Zahlen geben die Gew.-% Re an)

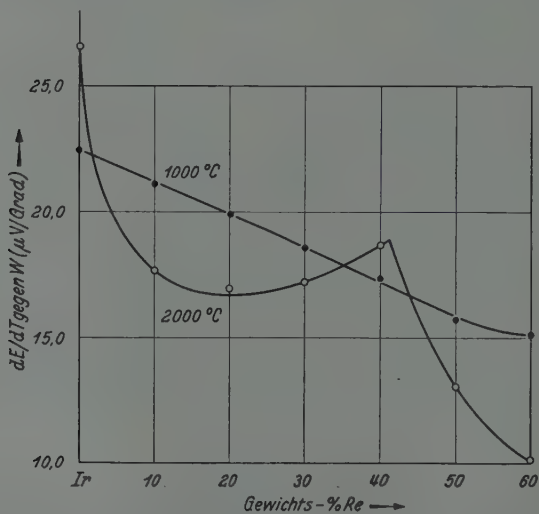


Fig. 2. Differentielle Thermokraft (gegen W) der Ir-reichen Ir-Re-Legierungen bei 1000 und 2000 °C in Abhängigkeit vom Re-Gehalt

von der Temperatur zwischen 100 und 2450° C in Fig. 1 aufgetragen. Das reine Re besitzt bis ungefähr 1300° C die höchsten Thermospannungen. Die Steilheit der entsprechenden Thermokurve, die zunächst mit der Temperatur bis

etwa 700° C zunimmt, dann aber oberhalb 1000° C allmählich wieder geringer wird, erreicht zwischen 1700 und 2000° C einen mittleren Wert von  $10,3 \mu\text{V}/\text{Grad}$ . Thermospannung und differentielle Thermokraft nehmen ab, wenn man dem Re etwas Ir zulegiert (Fig. 1). Die Ir-reichen Legierungen dagegen zeigen mit steigendem Ir-Gehalt eine ständige Zunahme der Thermospannung, ihre Thermokurven nähern sich der Kurve Ir/W. Im übrigen stellt man in den verschiedenen Temperaturbereichen ein unterschiedliches Verhalten der differentiellen Thermokraft fest. In Fig. 2 sind die zugehörigen Kurven der Übersichtlichkeit halber nur für zwei Temperaturen, 1000 und 2000° C eingetragen. Das reine Ir besitzt hier die höchste differentielle Thermokraft,

die allgemein bei höheren Temperaturen ab 800° C auch die des Re übertrifft. Oberhalb 1370° C überragt die Thermospannung des Ir die des Re und aller Ir-Re-Legierungen. Unter den letzteren ergeben sich für IrRe 60 die maximalen Thermospannungen gegen Ir (Fig. 3).

Der durchschnittliche Fehler der Messungen (jeweils 4 bis 6 Meßpunkte) beträgt bis 1750° C etwa  $\pm 0,15 \text{ mV}$ . Das entspricht bei der Thermokurve des IrRe 60 gegen W bei 1500° C einem Fehler von ungefähr  $\pm 20^\circ \text{C}$ . Demgegenüber war die Einstellgenauigkeit der Vergleichstemperatur ( $\pm 0,5^\circ \text{C}$ ) zu vernachlässigen. Zwischen 1700 und 2000° C konnte dieser Fehler durch die Ermittlung des Pt- und Rh-

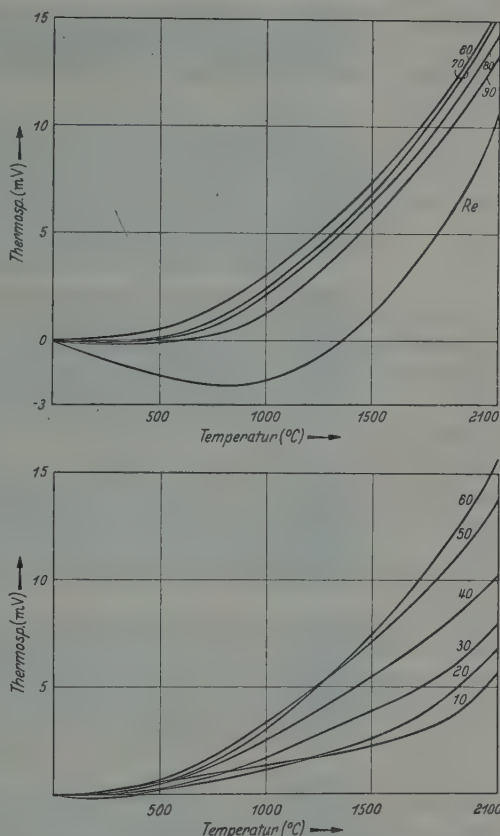


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der gegen Ir gültigen Thermospannung für Re und Legierungen des Systems Ir-Re (die Werte wurden aus den Kurven von Fig. 1 ermittelt)

die allgemein bei höheren Temperaturen ab 800° C auch die des Re übertrifft. Oberhalb 1370° C überragt die Thermospannung des Ir die des Re und aller Ir-Re-Legierungen. Unter den letzteren ergeben sich für IrRe 60 die maximalen Thermospannungen gegen Ir (Fig. 3).

Der durchschnittliche Fehler der Messungen (jeweils 4 bis 6 Meßpunkte) beträgt bis 1750° C etwa  $\pm 0,15 \text{ mV}$ . Das entspricht bei der Thermokurve des IrRe 60 gegen W bei 1500° C einem Fehler von ungefähr  $\pm 20^\circ \text{C}$ . Demgegenüber war die Einstellgenauigkeit der Vergleichstemperatur ( $\pm 0,5^\circ \text{C}$ ) zu vernachlässigen. Zwischen 1700 und 2000° C konnte dieser Fehler durch die Ermittlung des Pt- und Rh-

Schmelzpunktes und durch die Eichkurve des Wolfram-Rohrofens mit  $\pm 25^\circ\text{C}$  etwa eingehalten werden, während dann weiterhin die Angaben bis  $2443^\circ\text{C}$  nur bis auf  $\pm 50^\circ\text{C}$  zuverlässig sein dürften. Für die zunehmende Ungenauigkeit ist insbesondere der Verlauf der Thermokurven (gegen W) verantwortlich, die bei mittlerem und höherem Re-Gehalt bei etwa  $2200^\circ\text{C}$  ein Maximum zeigen (Fig. 1). Innerhalb der erwähnten Fehlergrenzen sind die dargestellten Thermokurven mit einer befriedigenden Lebensdauer reproduzierbar, wenn bei Ir und den Ir-reichen Legierungen Temperaturen um  $2000^\circ\text{C}$  nicht erheblich überschritten werden.

### 5. Diskussion der Versuchsergebnisse

Nach dem Verlauf der Thermokurven eignen sich gegen W sowohl Ir und Re als auch alle untersuchten Legierungszusammensetzungen zur reproduzierbaren Temperaturmessung bei  $2000^\circ\text{C}$  mit einer in vielen Fällen durchaus befriedigenden Genauigkeit. Die obere Grenze der Verwendbarkeit dürfte bei dem schon von TROY<sup>3</sup> untersuchten Element Ir/W durch die Neigung des Ir-Schenkels zur Grobkristallisation bei  $2200^\circ\text{C}$  und für das Re/W-Element infolge der zu klein werdenden differentiellen Thermokraft bei etwa  $2400^\circ\text{C}$  liegen. Der Einsatz dieser Elemente ist ebenso wie der der schon länger benutzten Paarungen Ta/W, Mo/Ta und Mo/W auf Messungen im Hochvakuum, in Schutzgas oder mit gasdicht abgeschlossenen Schutzrohren beschränkt. Hier kommt als besonders störend beim Ta noch die Empfindlichkeit gegen Wasserstoff und Sauerstoff und beim Mo die Neigung zur Grobkristallisation oberhalb  $1500^\circ\text{C}$  hinzu.

Gegen Ir sind mit größeren Thermokräften vor allem die Legierungen mit höherem Re-Gehalt brauchbar\*. Das Paar Ir/Re kann allerdings durch den neutralen Punkt bei  $840^\circ\text{C}$  nur beschränkt Verwendung finden. Besonders hervorgehoben sei die Kombination Ir gegen IrRe 70<sup>4</sup>. Sie übertrifft zwischen  $1700$  und  $2000^\circ\text{C}$  mit einer differentiellen Thermokraft von  $14\mu\text{V}/\text{Grad}$  die meisten der seither benutzten Paarungen. Die starke Abnahme der Thermospannung und

\* Re wurde bisher als Legierungsbestandteil in den Kombinationen Pt/PtRe 8; Pt/Pt 90,5 Re 4,5 Rh 5,0; Rh/PtRe 8 und Rh/RhRe 8 verwandt (W. GOEDECKE, Festschrift der Platinschmelze G. Siebert, Hanau a. M. 72, 1931). Literaturzitate (GMELINS Handbuch, 8. Aufl., S. 70, 1941; W. NODDACK und I. NODDACK, Werkstoffe und Korrosion, Bd. 8, S. 296, 1951), die das Element Ir/IrRe 60 erwähnen, beruhen offenbar auf einem Druckfehler in einer Besprechung des FEUSSNERschen Elementes Ir/IrRh 60 [O. FEUSSNER, Elektrotechn. Z. 54, 155 (1933)] durch A. SCHULZE [Chem. Ztg. 62, 288 (1938)].

<sup>3</sup> TROY u. STEVEN: Amer. Soc. Metals, Trans. 42, 1131 (1950). — TROY: US. P. 2.588.998, 1952.

<sup>4</sup> SCHNEIDER, G.: D. P. 20.355 IX b/42i, 1955.

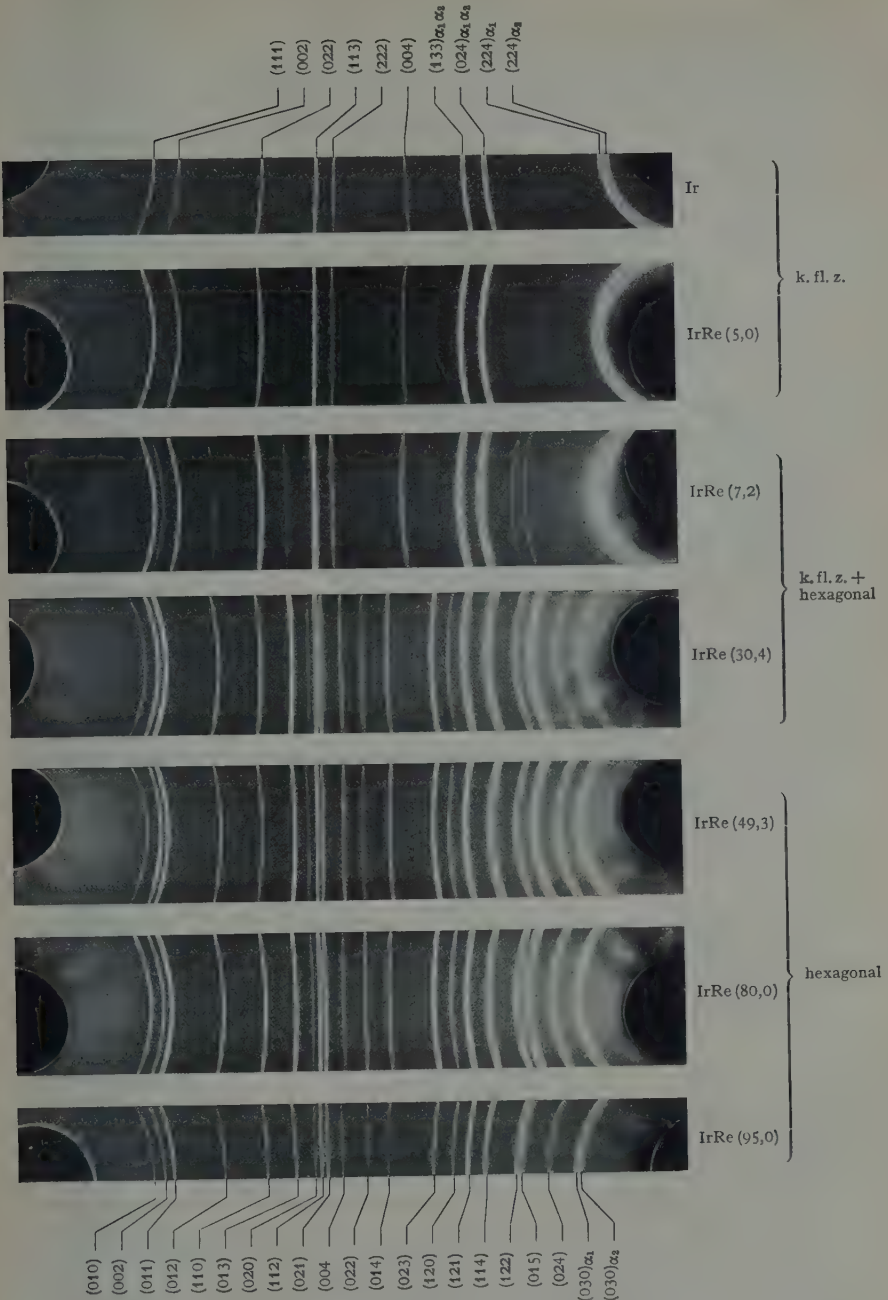


Fig. 4. Röntgen-Feinstrukturaufnahmen, die die Dreiteilung des Zustandsdiagrammes für das System Ir-Re bei Raumtemperatur erkennen lassen

der Neigung der Thermokurve ist für die Meßtechnik vorteilhaft, weil sich dadurch in vielen Fällen eine Ausgleichsleitung erübrigt. Dieses Thermopaar könnte auch noch an leicht oxydierender Atmosphäre zu reproduzierbaren Temperaturmessungen um  $2000^{\circ}\text{C}$  verwandt werden, da sich eine Verminderung der Re-Konzentration des Re-Mischkristalls um 10 bis 15% Re nur durch eine verhältnismäßig geringe thermoelektrische Verschiebung bemerkbar macht, mit der beispielsweise bei  $2000^{\circ}\text{C}$  eine Fehlanzeige von etwa  $30^{\circ}\text{C}$  verbunden ist. Das spricht trotz bevorzugter Re-Verflüchtigung über Oxydbildung für eine vertretbare Lebensdauer. Daß sich die Thermospannung beim Übergang von Ir/Ir Re 70 zu Ir/Ir Re 60 bei ungefähr gleicher differentieller Thermokraft nur sehr wenig ändert, bedeutet für die einzuhaltenden Toleranzen bei der Legierungszusammensetzung einen großen Vorteil.

Durch ergänzende Röntgenfeinstruktur-, Gefüge- und Härteuntersuchungen konnte weiterhin nachgewiesen werden, daß die thermoelektrisch günstigeren Re-reichen Legierungen sämtlich im Gebiet des hexagonalen Re-Mischkristalls liegen (Fig. 4). Die große Löslichkeit des Ir im Re reicht bei Raumtemperatur bis etwa 50% und bei  $2000^{\circ}\text{C}$  bis etwa 60% Re. Auf der Ir-Seite liegt nur ein schmales Mischkristallgebiet, das sich bei Raumtemperatur bis ungefähr 5% Re erstreckt. Über die letzteren Untersuchungen wird später an anderer Stelle ausführlicher berichtet.

Wir danken der Firma Degussa, in deren Metall-Laboratorium in Hanau a. M. die experimentellen Untersuchungen durchgeführt wurden, und ganz besonders Herrn Dr. habil. A. BOETTCHER für die freundliche Unterstützung, mit der die Arbeit ermöglicht und gefördert wurde.

---



Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Halle-Wittenberg

## Über die Änderung der Voltaspannung mit der Temperatur\*

Von

G. C. MÖNCH

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. Oktober 1955)

Die Änderung der Voltaspannungsdifferenz von  $\text{Ag}_2\text{S}$ -,  $\text{AgJ}$ - und  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Oberflächen wurde in Abhängigkeit von der Temperatur gegenüber einer Metallelektrode nach der Methode der Kennlinienverschiebung gemessen. Die Ergebnisse sind von den Versuchsbedingungen abhängig und lassen erkennen, daß eine Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration oder ein eindeutiges Verhalten bei Umwandlungspunkten des  $\text{Ag}_2\text{S}$  oder  $\text{AgJ}$  bei den gewählten Bedingungen nicht feststellbar ist. Auf die nachfolgenden Untersuchungen, insbesondere auf den anschließenden Artikel von O. BÖTTGER wird verwiesen.

Trotz zahlreicher Untersuchungen über Austrittsarbeiten oder rote Grenzwellenlängen in den letzten Jahrzehnten läßt sich bei den einzelnen Versuchen nicht ohne weiteres sagen, ob im vorgegebenen Augenblick wirklich reine Oberflächen vorlagen, oder welche der bisherigen Versuchsergebnisse eindeutige Materialkonstanten vorstellen.

Wie verschieden die Ergebnisse je nach den Arbeitsbedingungen und wie schwierig dadurch die Interpretationen sind, mögen nachfolgende Beispiele belegen.

Die Untersuchung, deren Ergebnisse nachstehend angegeben werden, und die sich mit den Substanzen  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgJ}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  beschäftigte, versuchte eine Abhängigkeit der Voltaspannung (Austrittsarbeit) von den Besonderheiten, die diese Stoffe bei Änderung der Temperatur in ihrem elektrischen Verhalten zeigen, festzustellen.

### Schwefelsilber

$\text{Ag}_2\text{S}$  geht mit steigender Temperatur bei  $179^\circ\text{C}$  von der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Modifikation über, wobei z.B. nach den Messungen von F. KLAIBER<sup>1</sup> die spezifische Leitfähigkeit auf einen über zwei Zehnerpotenzen größeren Wert springt. Während sich im Gebiet zwischen  $160$  und  $178^\circ\text{C}$  die Leitfähigkeit mehr als verdoppelt, fällt sie bei einem Temperaturanstieg von  $180$  auf  $290^\circ\text{C}$  nur um etwa  $10\%$ . Auch die HALL-Konstante

\* Herrn Prof. Dr. M. CZERNY zum 60. Geburtstag.

<sup>1</sup> KLAIBER, F.: Ann. Phys. (5) **3**, 229 (1929).

ändert sich bei  $179^{\circ}\text{C}$  sprunghaft. Wie wird sich die Austrittsarbeit an dieser Stelle verhalten?

Die Austrittsarbeitsänderung wurde in allen nachfolgenden Fällen als Differenz der Voltaspannungen, insbesondere bei der Untersuchung an Schwefelsilber zwischen der  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Probe und einer als unveränderlich angenommenen Nickelelektrode nach der Methode der Kennlinienverschiebung<sup>2</sup> gemessen.

Die ersten der hier aufgeführten Ergebnisse beziehen sich auf eine Anordnung, bei der die oberflächlich in  $\text{Ag}_2\text{S}$  umgewandelte Silberplatte mitsamt dem umgebenden Glasrohr in einem elektrischen Ofen

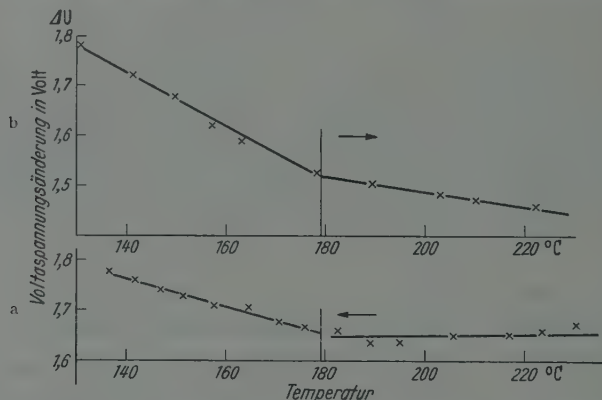


Fig. 1a u. b Änderung der Voltaspannung einer  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Oberfläche (Silberplatte mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Überzug) in Abhängigkeit von der Temperatur, bezogen auf eine mitgeheizte Metall-Gegenelektrode, Aufheizung aller Elektroden im elektrischen Ofen (Außenheizung), a mit steigender, b mit fallender Temperatur gemessen. Umwandlungspunkt bei  $179^{\circ}\text{C}$

erwärmt wurde. Da das Versuchsrohr noch Schliffe enthielt, entsprechen die Versuchsbedingungen also nicht besonderen vakuumtechnischen Vorsichtsmaßnahmen. Auch ist zu erwarten, daß die von den heißen Glaswänden abdampfenden Oberflächenschichten einen störenden Belag auf dem  $\text{Ag}_2\text{S}$  hervorrufen werden. Wider Erwarten ist aber, wie Fig. 1 zeigt, bei  $179^{\circ}\text{C}$  ein deutlicher und auch reproduzierbarer Knick in der Kurve, die den Verlauf der Voltaspannungsdifferenz mit der Temperatur angibt, zu beobachten. In diesem und allen übrigen Fällen bedeutet ein Sinken der Kurve zu kleinen  $\Delta U$ -Werten eine Abnahme des Stromes zur Anode, also ein Negativerwerden der Anode.

Der Versuch wurde an einem zweiten Rohr, das gleichfalls noch mit zwei Schliffen versehen war, an einer aus  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Pulver gepreßten Pastille wiederholt. In ihm lag die Probe jedoch auf einer heizbaren massiven Elektrode, deren Temperatur mit einem Thermolement bestimmt werden konnte. Zur Temperaturerhöhung wurde ein die

<sup>2</sup> MÖNCH, G.: Z. Physik **47**, 557 (1928).

Elektrode haltender Kupferstab, der durch eine in Glas geschmolzene Kupferkappe geführt war, außerhalb des Rohres mit einer Stichflamme erwärmt<sup>3</sup>. Die Aufheizung der auf der Elektrode liegenden Probe erfolgte hier also durch Wärmeleitung. Bei dieser Anordnung befand sich

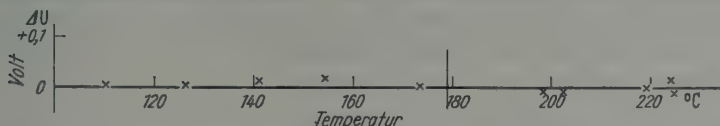


Fig. 2. Änderung der Voltaspannung einer  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Oberfläche (als Pastille gepreßtes  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Pulver) in Abhängigkeit von der Temperatur, bezogen auf eine nicht mitgeheizte Metall-Gegenelektrode. Lokale Aufheizung der Probe durch den Halter (Innenheizung). Umwandlungspunkt bei  $179^\circ\text{C}$

die Rohrwand stets auf einer tieferen Temperatur als die Elektrode. Die Ergebnisse zeigt Fig. 2, auch sie sind reproduzierbar. Von einem

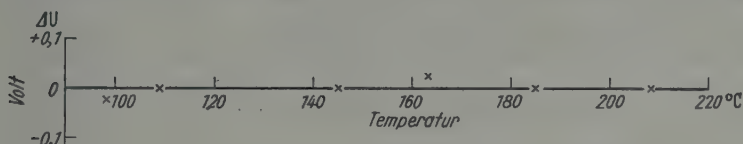


Fig. 3. Änderung der Voltaspannung einer Al-Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur, bezogen auf eine nicht mitgeheizte Metall-Gegenelektrode (Innenheizung)

besonderen Verhalten am kritischen Punkt bei  $179^\circ\text{C}$  ist hier nichts zu bemerken. Ob die untersuchte Oberfläche aus  $\text{Ag}_2\text{S}$  oder aus Al (Fig. 3) besteht, macht im Verhalten keinen Unterschied.

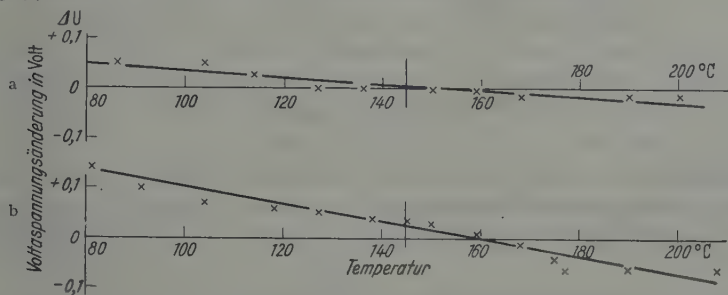


Fig. 4a u. b. Zwei Beispiele für die Änderung der Voltaspannung einer  $\text{AgJ}$ -Oberfläche (als Pastille gepreßtes  $\text{AgJ}$ -Pulver, Dunkelbehandlung!) in Abhängigkeit von der Temperatur, bezogen auf eine nicht mitgeheizte Gegenelektrode (Innenheizung). Umwandlungspunkt bei  $144,6^\circ\text{C}$

### Jodsilber

Das  $\text{AgJ}$  hat bei  $144,6^\circ\text{C}$  einen Umwandlungspunkt. Mit dem Übergang von der hexagonalen  $\beta$ -Modifikation in die reguläre Hochtemperatur- $\alpha$ -Modifikation springt gleichzeitig die Leitfähigkeit um mehr als drei Zehnerpotenzen<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> MÖNCH, G.: Z. Physik **90**, 436 (1931), Fig. 3.

<sup>4</sup> TUBANDT, G., u. S. EGGERT: Z. anorg. allg. Chem. **110**, 202 (1920).

Die Untersuchung des AgJ (gepreßtes Pulver, Dunkelbehandlung!) im zweiten für Ag<sub>2</sub>S benutzten Rohr zeigt bei der Umwandlungstemperatur keine Besonderheit. Die Voltaspannungsdifferenz bleibt beim Überschreiten der Temperatur 144,6° C entweder annähernd konstant (Fig. 4a) oder nimmt mit steigender Temperatur stetig ab (Fig. 4b), wobei sich die AgJ-Oberfläche bei höheren Temperaturen elektronen-abstoßender verhält.

### Kupferoxydul

Das Cu<sub>2</sub>O hat keinen Umwandlungspunkt. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Elektronenkonzentration von der absoluten Temperatur ließe sich ein Einfluß auf die Voltaspannung vermuten.

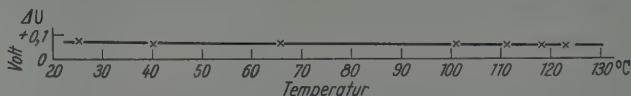


Fig. 5. Änderung der Voltaspannung einer Cu<sub>2</sub>O-Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur (1. Versuchsanordnung Rohr mit Schliffen, Innenheizung, vgl. Text)

Ergebnisse hierüber liegen an drei verschiedenen Anordnungen vor. In dem bisher für Al und AgJ benutzten Rohr mit zwei Schliffen und Elektrodenaufheizung durch Wärmeleitung verhält sich die Cu<sub>2</sub>O-

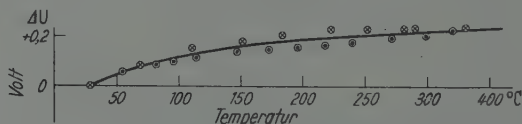


Fig. 6. Änderung der Voltaspannung einer Cu<sub>2</sub>O-Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur (2. Versuchsanordnung Rohr mit Schliff, Innenheizung, vgl. Text).  $\otimes \otimes \otimes$  mit steigender,  $\odot \odot \odot$  mit fallender Temperatur gemessen

Oberfläche wie die des Al (Fig. 3) und Ag<sub>2</sub>S (Fig. 2). Eine nennenswerte Änderung der Voltaspannung ist nicht feststellbar (Fig. 5). In einem anderen Rohr, das nur noch einen und zwar gekühlten Schliff

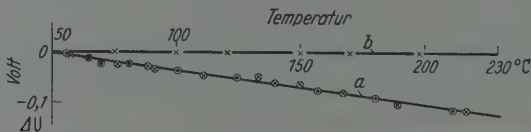


Fig. 7a u. b Änderung der Voltaspannung mit der Temperatur a einer Kupferoxydul-Oberfläche, b einer mit Silber bedampften Kupferoxydul-Elektrode (3. Versuchsanordnung Rohr ohne jeden Schliff, Innenheizung) versehen,  $\otimes \otimes \otimes$  mit steigender,  $\odot \odot \odot$  mit fallender Temperatur gemessen

besitzt, zeigt das Cu<sub>2</sub>O mit steigender Temperatur einen Anstieg der Voltaspannungsdifferenz. Die Cu<sub>2</sub>O-Elektrode stößt bei höherer Temperatur die Elektronen weniger ab, erscheint also positiver als bei Raumtemperatur aufgeladen (Fig. 6).

In einem Rohr<sup>5</sup> schließlich, das keinen Schliff mehr enthält, wird die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Oberfläche mit der Erwärmung elektronenabstoßender; die Voltaspannung sinkt also stetig, wie es die Fig. 7a zeigt. Nach Bedampfung der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Oberfläche mit Silber läßt sich jedoch kein Temperatureinfluß mehr nachweisen (Fig. 7b).

### Folgerungen

Bei den angeführten Untersuchungen ergaben sich je nach Anordnung verschiedene Ergebnisse. Irgendwelche Schlüsse auf einen Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und Materialeigenschaften der Versuchsproben sind ganz unmöglich. Damit bleibt aber noch die Frage bestehen, wodurch wohl ein derartig widersprechendes Verhalten bedingt sein könnte. Wenn nicht Materialkonstanten zur Wirkung kommen, dann — das ist naheliegend — lassen sich vielleicht Oberflächenerscheinungen hierfür verantwortlich machen, die natürlich wieder von dem jeweiligen Stoff, aus dem die Oberfläche gebildet ist, abhängig sein werden. Die in Fig. 7 wiedergegebenen Messungen an  $\text{Cu}_2\text{O}$  und der auf die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Oberfläche aufgedampften Silberschicht stützen diese Annahme, wenn auch die in allen Fällen beobachtete Reproduzierbarkeit der Messungen und des Temperaturverlaufes verwunderlich ist.

Schon lange war der Einfluß der Oberflächen-Gasbeladung auf die Größe der Voltaspannung bekannt. Nach 1945 wiesen aber die einprägsamen Leuchtschirmbilder des Feldelektronenmikroskops<sup>6</sup> erneut und besonders demonstrativ darauf hin, daß die Änderung der Voltaspannung mit der schnellen Ausbildung von Oberflächenschichten in Verbindung zu bringen sei.

Die Frage nach der Beziehung zwischen der Voltaspannungsänderung und der Höhe des Vakuums läßt sich heute sogar schon umdrehen und die Güte des Vakuums, zumindest der Partialdruck eines reaktionsfähigen Gases wegen der Reproduzierbarkeit des Gasbeladungsvorganges durch Messung des zeitlichen Verlaufes der Voltaspannungsänderung abschätzen (vgl. SEDDIG und HAASE<sup>7</sup>).

Nach den vorliegenden Feststellungen muß also der Zusammenhang zwischen Voltaspannung und den Größen, die den Aufbau und das Verhalten des Festkörpers bestimmen, wie 1. die Gitterkonstante oder 2. die Elektronenkonzentration mit modernen Hilfsmitteln überprüft werden.

Zu 1. läßt sich sagen: Wenn Zusammenhänge mit Konstanten, die für den Gitteraufbau charakteristisch sind, nachgewiesen werden sollen,

<sup>5</sup> MÖNCH, G.: Z. Physik **90**, 436 (1931), Fig. 3.

<sup>6</sup> MÜLLER, E. W.: Ergebn. exakt. Naturw. **27**, 346 (1953).

<sup>7</sup> SEDDIG, M., u. G. HAASE: Z. angew. Phys. **4**, 105 (1952).



muß, um die Gasbeladung auszuschließen, kurz nach der Entgasung bei extrem hohen Vakua gemessen werden. Das gelingt aber nur an abgeschmolzenen Röhren mit nachträglich vorgenommener Vakuumverbesserung unter Anwendung von Adsorptions- und Getterungsverfahren.

Zu 2. ist hinzuzufügen: Die Versuche über den Einfluß der Konzentration an Leitungselektronen müssen ebenfalls bei extremsten Hochvakuumbedingungen erfolgen. Es wird dabei zweckmäßig sein, die Anomalien der Leitfähigkeit von Halbleitern (Knickpunkte in der Leitfähigkeitskurve,  $\ln \kappa$  in Abhängigkeit von  $1/T$ ) hierbei mit heranzuziehen und den Einfluß der Defekt- und Überschußleitung zu beobachten. Allerdings dürfte nach der eingehenden Untersuchung des Kupferoxyduls dieser Stoff wegen der undefinierbaren und ständig in Umwandlung begriffenen Oberflächenschichten nicht dazu geeignet sein. In Zukunft müßte versucht werden, ob nicht z. B. hochschmelzende Metalllegierungen mit halbleitendem Charakter besser hierzu geeignet sind.

Soweit es sich um die Fortsetzung der eigenen bisher unternommenen Versuche handelt<sup>8-12</sup>, sollen sie sich vorwiegend mit der unter 2. aufgeworfenen Frage befassen. Die Veröffentlichungen des Instituts über die Untersuchungen von Voltaspannungen bzw. Austrittsarbeit beginnen mit dem nachfolgenden Aufsatz von O. BÖTTGER.

<sup>8</sup> MÖNCH, G.: Z. Physik **47**, 522 (1928).

<sup>9</sup> MÖNCH, G.: Z. Physik **83**, 247 (1933).

<sup>10</sup> MÖNCH, G.: Naturwiss. **21**, 367 (1933).

<sup>11</sup> MÖNCH, G.: Z. Physik **84**, 59 (1933).

<sup>12</sup> MÖNCH, G.: Z. Physik **90**, 433, 576 (1934).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Halle-Wittenberg

# Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit von Elektronen an Metallen und Halbleitern\*

Von

OTTO BÖTTGER

Mit 21 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. Oktober 1955)

Die Austrittsarbeit wurde als Voltaspannungsdifferenz an Kupfer- und Nickelblechen nach dem Glühen in Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur und dem Vakuum aufgenommen. An den Halbleitern Kupferoxydul (*p*-Leiter), Nickeloxyd (*p*-Leiter) und Kupferoxyd (*n*-Leiter) konnte wegen des vorangegangenen Herstellungsprozesses und der Unmöglichkeit, die Halbleiter im Vakuum zu glühen, nur die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit gemessen werden.

## A. Einleitung und Vorbereitung

### I. Problemstellung

Im Rahmen der Halbleiteruntersuchungen [4–10, 12, 14, 20, 21] am Kupferoxydul und im Anschluß an frühere Messungen der Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung an Metallen und Halbleitern [18] schien es geboten, die Temperaturabhängigkeit der Elektronenaustrittsarbeit an Metallen und Halbleitern bei tiefen Temperaturen (100 bis 300° K) zu messen. Im besonderen verband sich mit den Untersuchungen am Kupferoxydul die Hoffnung, etwas mehr über die theoretischen Zusammenhänge zwischen Elektronenkonzentration und Austrittsarbeit zu erfahren, da die „Knickpunkte“ in den Leitfähigkeits-Temperaturkurven sich möglicherweise auch irgendwie bei der Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit bemerkbar machen sollten.

Bevor an die Messungen an Halbleitern herangegangen werden konnte, mußte das einwandfreie Arbeiten der Meßanordnung an Objekten untersucht werden, von denen man wußte, daß die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit sehr gering war. Diesen Voruntersuchungen dienten die Messungen an Metalloberflächen.

### II. Wahl und Beschreibung der Meßmethode

Alle Ergebnisse von Austrittsarbeitsbestimmungen sind je nach der angewandten Meßmethode stets mehr oder weniger kritisch aus-

\* Herrn Prof. Dr. F. HUND zum 60. Geburtstag vom II. Physikalischen Institut der Universität Halle (Saale), Dissertation Universität Halle 1955 (gekürzte Fassung).

zuwerten, da durch den Meßvorgang selbst immer die Möglichkeit einer Beeinflussung der Oberfläche des zu untersuchenden Materials besteht. Zunächst sollen die gebräuchlichsten Verfahren zusammengestellt werden:

- |   |  |
|---|--|
| 1. Die KELVINSche Kondensatormethode in Luft,   |  |
| 2. Kondensatormethode mit Ionen als Ladungsträgern im Kondensatorfeld,                              |  |
| 3. Austrittsarbetsmessung durch Glühemission,   | } Das zu untersuchende Material ist die Kathode. |
| 4. Austrittsarbetsmessung durch Photoemission,  |  |
| 5. Austrittsarbetsmessung durch Kennlinienverschiebung bei Glühemission mit einer fremden Kathode,  | } Das zu untersuchende Material ist die Anode.   |
| 6. Austrittsarbetsmessung durch Kennlinienverschiebung bei Photoemission mit einer fremden Kathode. |  |

Von diesen Verfahren scheiden von vornherein die beiden ersten Methoden in Luft aus. Die KELVINSche Methode im Vakuum bringt durch die unvermeidliche Bewegung einer Elektrode erhebliche Schwierigkeiten mit sich, wenn man nicht nach dem ZISMANN-Verfahren [26] arbeiten kann. Austrittsarbetsmessungen durch Glühemission verbieten sich bei den meisten Halbleitern von selbst, außerdem sollte bei tiefen Temperaturen gemessen werden. Die gleichen Messungen mit Hilfe des äußeren lichtelektrischen Effektes würden wohl solche bei tiefen Temperaturen zulassen, aber es besteht die Gefahr einer Veränderung der Vergleichsanode durch Gasbeladung, die die Messungen verfälschen könnte. Außerdem ist bei Halbleitern zwischen der photoelektrischen und der thermischen Austrittsarbeit zu unterscheiden [23]. Bei unseren Untersuchungen kam es auf die Temperaturabhängigkeit des FERMI-Potentials an und somit schied jedes Verfahren aus, bei dem die Photoemission des zu untersuchenden Materials zu messen war. Wegen der Möglichkeit einer Veränderung einer fremden Photokathode durch Gasbeladung hielten wir auch das unter 6. aufgeführte Verfahren für wenig brauchbar.

Am geeignetsten erschien uns die Methode der Kennlinienverschiebung [18]. Erstens ist die heiße Wolframkathode gegenüber Oberflächenveränderungen kaum anfällig, Temperaturschwankungen der Kathode lassen sich durch Beobachtung des Sättigungsstromes nachregeln, und zweitens sahen wir die Beeinflussung der zu untersuchenden Anoden-

oberfläche durch die mit maximal 2 V Geschwindigkeit auftreffenden Elektronen noch als tragbar an gegenüber den Unsicherheiten der anderen Verfahren.

Zur Erklärung dieser Methode sei zunächst ein Diodensystem aus Glühkathode und Anode betrachtet; letztere besteht aus dem zu untersuchenden Material. Mit einer solchen Anordnung erhält man bei konstanter Temperatur der Glühkathode eine Abhängigkeit des Anodenstromes von der Anodenspannung, wie Fig. 1 schematisch zeigt.

Die Anlaufstromkennlinie ist dabei gegeben durch:

$$\left. \begin{aligned} J_A &= J_S \cdot e^{\frac{e(U_A - \alpha_A + \alpha_K)}{kT}} && \text{für } U_A < \alpha_A - \alpha_K \text{ mit} \\ J_S &= c T^2 \cdot e^{-\frac{e\alpha_K}{kT}} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Hierin ist  $J_S$  der Sättigungsstrom,  $U_A$  die Anodenspannung,  $\alpha_A$ ,  $\alpha_K$  die Austrittsarbeit der Anode bzw. Kathode in Volt ( $e$  Elementarladung,  $k$  BOLTZMANN-Konstante,  $c$  Konstante,  $T$  absolute Kathodentemperatur). Die Abszisse des Schnittpunktes der Verlängerung der Anlaufstromgeraden und des Sättigungsstromes ergibt die Differenz der Austrittsarbeiten  $\alpha_A - \alpha_K$ , das Volta- oder Kontaktpotential  $V_{AK}$ . Die Bestimmung des Voltapotentials vermittels der Lage des Schnittpunktes ist zu ungenau, daher arbeiteten wir im geradlinigen Teil der Anlaufstromkennlinie bei konstanter Anodenspannung  $U_A$ . Diese Methode setzt allerdings eine konstante Emission der Kathode voraus. Aus diesem Grunde benutzten wir auch eine reine Wolframdrahtkathode, die in ihren Emissionseigenschaften stabiler ist als eine Oxydkathode. Die Konstanz der Emission ließ sich dadurch garantieren, daß bei genügend hoher Anodenspannung der Sättigungsstrom konstant gehalten wurde. Wegen des schwachen Anstieges des Sättigungsstromes mit der Anodenspannung sind dann die Werte für die Kennlinienverschiebung zu korrigieren (s. weiter unten). Eine Kontrolle der Emission erwies sich als notwendig, da selbst eine Akkumulatoren-batterie von 600 Ah Kapazität keine genügende Spannungskonstanz aufwies.

Es ist noch die Frage zu beantworten, wie sich eine Änderung der Anodenaustrittsarbeit in der Lage der Anlaufstromgeraden bemerkbar

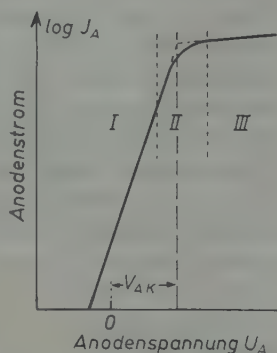


Fig. 1. Kennlinie einer Diode, der Anodenstrom  $J_A$  in Abhängigkeit von der Anodenspannung  $U_A$ . I Anlaufstromgebiet, II Raumladungsstromgebiet, III Sättigungsstromgebiet,  $V_{AK}$  Voltapotentiale Anode-Kathode

macht. Wenn man  $J_S$  in den Ausdruck für  $J_A$  [Formel (1)] einsetzt, ergibt sich:

$$J_A = c T^2 \cdot e^{\frac{e(U_A - \alpha_A)}{kT}} \quad \text{für } U_A < \alpha_A - \alpha_K, \quad (1a)$$

woraus zu entnehmen ist, daß der Anlaufstrom  $J_A$  bei konstanter Kathodentemperatur nur von der Anodenspannung  $U_A$  und der Anodenaustrittsarbeit  $\alpha_A$  abhängig wird.

Denkt man sich in Formel (1) oder auch (1a) alle Größen konstant gehalten und setzt nur die Anodenaustrittsarbeit  $\alpha_A$  herab, so wird der Anlaufstrom  $J_A$  ansteigen und damit die Anlaufstromgerade eine Verschiebung in Richtung kleinerer  $U_A$ -Werte (nach links) erfahren. In diesem Fall läßt sich auch sagen, die Anode sei elektropositiver oder weniger elektronenabstoßend geworden. Man bestimmt also mit dieser Methode bei Temperaturvariation der Anode und Konstanzhaltung aller anderen Parameter die Änderung der Austrittsarbeit der Anode in Abhängigkeit von der Temperatur. Es ist noch zu bemerken, daß sich bei unserer Meßmethode bei *konstant* gehaltenem Sättigungsstrom eine Austrittsarbeitsänderung der Kathode bemerkbar macht und zwar so, daß bei steigender Kathodenaustrittsarbeit der Anlaufstrom steigt (vgl. Fig. 9). Diese Erscheinung läßt sich aus der Beziehung für  $J_S$  erklären, wenn nämlich hierin eine Erhöhung der Kathodenaustrittsarbeit  $\alpha_K$  durch eine Steigerung der Kathodentemperatur  $T$  gerade so ausgeglichen wird, daß der Sättigungsstrom unverändert bleibt. Eine Temperaturerhöhung bedeutet nach Formel (1a) eine Vergrößerung des Anlaufstromes, da dieser nicht von der Kathodenaustrittsarbeit abhängt und da  $U_A - \alpha_A$  negativ ist. Eine solche Änderung der Kathodenaustrittsarbeit kann aber nur auftreten, wenn sich die Vakuum-

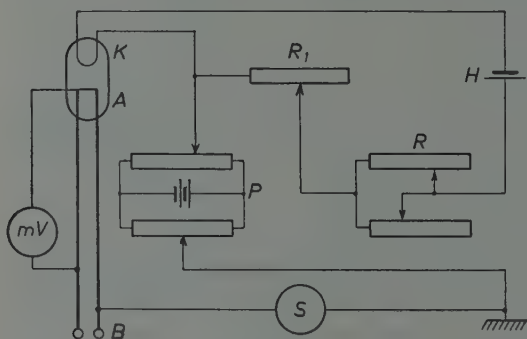


Fig. 2. Schaltbild der Meßanordnung.  $K$  Kathode,  $A$  Anode,  $mV$  Millivoltmeter für Temperaturmessung,  $P$  Potentiometeranordnung zur Änderung des Kathodenpotentials,  $S$  Galvanometer für Anodenstrom (Empfindlichkeit 1 mm/m bei  $1 \cdot 10^{-10}$  Amp; 750  $\Omega$  innerer Widerstand),  $R_1$  Widerstand zur Grobregelung der Kathodenheizung,  $R$  zwei parallel geschaltete sehr unterschiedliche Widerstände (4 und 70  $\Omega$ ) zur Feinregulierung der Kathodenheizung,  $H$  Heizbatterie

bedingungen ändern, wie auch weiter unten gezeigt wird (vgl. Fig. 9). Bei konstant gehaltenen Vakuumbedingungen ist nicht zu erwarten, daß sich die Kathodenaustrittsarbeit ändert; vorausgesetzt wird dabei, daß die Kathode genügend lange eingebraunt ist.

Kathodenaustrittsarbeit ändert; vorausgesetzt wird dabei, daß die Kathode genügend lange eingebraunt ist.

### III. Meßanordnung

Fig. 2 zeigt das Schaltbild der Meßanordnung. Die Widerstandskombination  $R - R_1$  dient der



Regulierung der Emission. Sie wurde besonders fein reguliert durch die Parallelschaltung eines großen ( $70\ \Omega$ ) und eines kleinen Widerstandes ( $4\ \Omega$ ). Die Potentiometerschaltung  $P$  erlaubte, Anodenspannungen zwischen  $-2$  und  $+2\text{ V}$  einzustellen.

Anfänglich wurde der Anodenstrom nicht mit einem Galvanometer, sondern mit einem Duantenelektrometer (nach HOFFMANN) gemessen. Die Kennlinien beider Meßverfahren unterschieden sich nicht. Nur traten beim Elektrometer zusätzliche Schwierigkeiten durch Änderung der Querwiderstände auf, die sich bei längerer Meßdauer nur durch größeren Aufwand vermeiden ließen. Die Empfindlichkeit des verwendeten Kernmagnetgalvanometers betrug  $1\text{ mm/m}$  bei  $1 \cdot 10^{-10}\text{ Amp}$  bei einem inneren Widerstand von  $750\ \Omega$ . Mit dieser Anordnung ließ sich bei Temperaturvariation eine Änderung der Austrittsarbeit um  $0,01\text{ V}$  mit Sicherheit nachweisen. Bei konstanter Temperatur beträgt die Meßgenauigkeit sogar  $0,003\text{ V}$ .

#### IV. Aufbau der Röhre

Eine Skizze und eine Ansicht der Röhre zeigen die Fig. 3a und 3b. Das zu untersuchende Anodenblech war zylindrisch um die Wolframkathode angeordnet. Die Stromzuführung zum Glühen des Anodenbleches übernahmen außerhalb des Rohres zwei starke Kupferlitzen. Diese sind in Kupferkappen, die an das Glas angeschmolzen sind, eingeschraubt. Die Kupferkappen tragen zwei starke Kupferstäbe mit ringförmigen Backen zur Halterung des Anodenbleches.

Durch diese ringförmigen Kupferklötze wird eine schnelle Wärmeableitung nach dem Glühen und eine gleichmäßige bei der Abkühlung mit flüssigem Stickstoff erreicht.

Unter einem der Kupferblöcke ist ein Cr-Ni-Draht eingeklemmt, der zusammen mit der dazugehörigen Kupferlitze ein Thermoelement bildet, dessen Thermospannung ein Maß für die Temperatur der Anode ist. Die zweite dicke Kupferlitze dient neben der Stromzuführung für das Glühen des Anodenbleches noch als Anodenzuleitung. An die Röhre war zur Verbesserung des Vakuums noch ein Gefäß mit Adsorptionskohle (etwa  $100\text{ cm}^3$ ) angeblasen. Alle Drahtzuführungen wurden von der Röhre nach unten weggeleitet. Bei der Abkühlung der Röhre mußten sie dann durch den flüssigen Stickstoff hindurch und einzeln weitergeführt werden. Auf diese Art ließ sich eine einwandfreie Isolation erzielen.

Vor dem Zusammenbau der Röhre wurden sämtliche losen Metallteile einschließlich des Anodenbleches etwa eine Stunde im Hochvakuum bei ungefähr  $940^\circ\text{C}$  geglüht. Nach Abkühlung konnte das Kathoden-Anodensystem aufgebaut und in die Röhre eingeblasen und schließlich das Gefäß mit der ausgeheizten Aktivkohle angesetzt werden. Während des Evakuierens mit einer dreistufigen Quecksilberdiffusions-

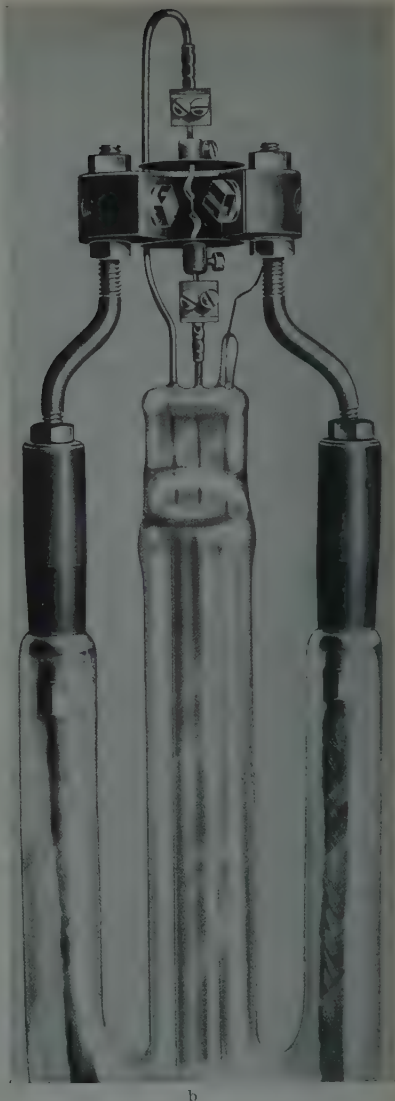
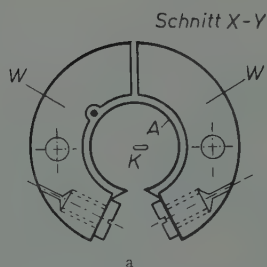
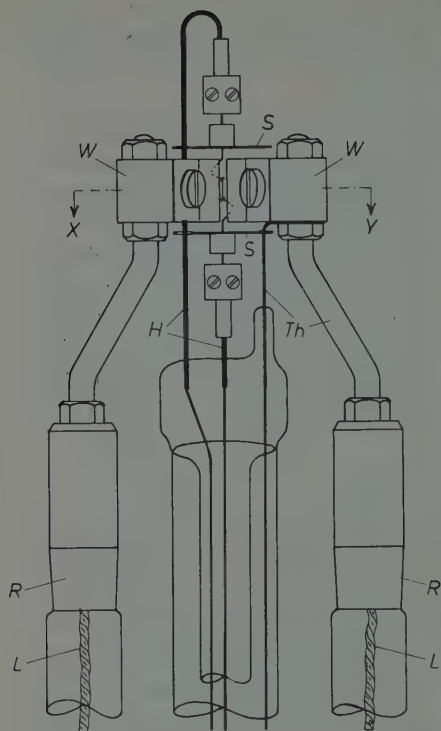


Fig. 3a u. b. Röhrensystem. a Konstruktionszeichnung; b Ansicht. *L* Kupferlitzen zur Stromzuführung beim Glühen, *R* Kupferrohransmelzungen, *H* Kathodenheizung, *Th* Thermolement, *S* Abschirmung, *W* Kupferklötze als Wärmekapazitäten, *K* Kathode, *A* Anodenblech. Maßstab etwa 0,8:1

pumpe wurde die Röhre unter fortwährendem Pumpen etwa 5 bis 6 Std bei 350 bis 400° C ausgeheizt, ebenso das Kohlegefäß. Eine bereits vorgesehene Abschmelzstelle erlaubte dann das Abschmelzen der noch ungefähr 200° C warmen Röhre. Nach Verlötung sämtlicher Zuleitungen und 24stündiger Kühlung der Kohle begannen die Messungen.

### V. Gang der Messung

Vor den Messungen wurde zunächst die Kennlinie bei verschiedener Sättigung aufgenommen (vgl. Fig. 4).

Dann nahmen wir bei konstanter Anodentemperatur 3 bis 4 Punkte der Kennlinie auf. Die Anodenspannungen dieser Punkte sind immer

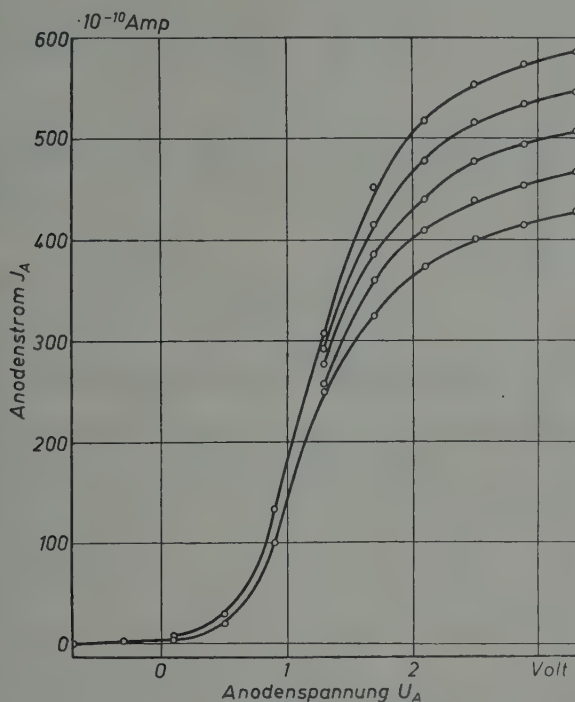


Fig. 4. Kennlinien bei verschiedenem Sättigungsstrom (verschiedenen Kathodentemperaturen), aufgenommen an einem Nickelblech bei Zimmertemperatur

die gleichen. Ein Punkt liegt im Sättigungsstromgebiet, der zweite und dritte im Anlaufstromgebiet, hierbei hängt die Anodenspannung von der jeweils untersuchten Anode und von den geometrischen Bedingungen der Röhre ab. Bei Aufnahme des vierten und letzten Punktes wird die Anodenspannung so weit negativ gewählt, daß der Anodenstrom Null ist, d.h. dieser Punkt gibt den Nullpunkt des Galvanometers an. Die eigentlichen Meßpunkte zur Bestimmung der Austritts-arbeitsänderung sind die Punkte im Anlaufstromgebiet. Die anderen beiden Punkte dienen zur Korrektur der leichten Nullpunktschwankungen des Galvanometers und der Spannungsschwankungen der Heizbatterie wegen der damit verbundenen Sättigungsstromunterschiede.

Die Messungen wurden bei verschiedenen Anodentemperaturen zwischen 300 und etwa 100° K ausgeführt.

Da die Austrittsarbeit eines Metalles von der Lage der Oberfläche zum Kristallgitter abhängt, mißt man mit einer Anordnung, bei der das zu untersuchende Material als Anode verwendet wird und in polykristalliner Form ohne Textur vorliegt, einen arithmetischen Mittelwert der Austrittsarbeit, gemittelt über die verschiedenen Kristallflächen. Im Gegensatz hierzu stehen Messungen, bei denen die emittierende Kathode selbst zum Gegenstand der Untersuchung gemacht wird, dabei mißt man einen „emissionsmäßigen“ Mittelwert für die Austrittsarbeit, der durch die exponentielle Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Austrittsarbeit zustande kommt [13]. Ein solcher Unterschied braucht für unsere Messungen nicht gemacht zu werden, da einwandfrei nur der arithmetische Mittelwert der Anodenaustrittsarbeit in die Messung eingeht.

Um das einwandfreie Arbeiten der Anordnung zu überprüfen, wurden zunächst Messungen an Metalloberflächen vorgenommen.

## B. Untersuchung an Metalloberflächen

### I. Austrittsarbeitsänderungen bei konstanter Temperatur

#### 1. Messungen an Kupfer

a) *Änderung der Austrittsarbeit nach dem Glühen.* Vor den Messungen wurde die Kupferanode mehrmals durch Stromwärme bei etwa 800 bis 900° C geglüht. Während der Anodenglühung wählten wir die Heizung der Kathode absichtlich etwas höher als später während der Messungen, um zu verhindern, daß sich unbeabsichtigt verdampfendes Anodenmaterial auf der Kathode niederschlägt. Die Glühdauer schwankte zwischen 20 sec und 1 min. Da die Bleche nur 0,05 mm dick waren, schien diese Zeit ausreichend, zumal bei längerem Glühen die Austrittsarbeit direkt nach dem Glühen immer die gleiche war. Nach dem Glühen zeigten alle Kupferbleche das gleiche Verhalten. Die Oberfläche wurde mit der Zeit elektropositiver, d.h. die Austrittsarbeit kleiner. Der absolute Betrag dieser zeitlichen Änderung der Austrittsarbeit nach dem Glühen war je nach dem Vakuum in der Röhre verschieden (vgl. Fig. 5). Dabei zeigte die Zeitabhängigkeit ein solches Verhalten, daß man annehmen muß, es stellt sich ein Endzustand ein, der bei schlechtem Vakuum (etwa  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  Torr) etwa dem der Bleche vor dem Glühen entspricht. Die Fig. 5 zeigt die zeitliche Änderung der Austrittsarbeit. Die beiden zu diesen Messungen benutzten Röhren waren gleich gebaut und gleich behandelt worden, trotzdem unterschieden sie sich schon nach grober Schätzung durch das Vakuum. Nach mehrwöchigem Liegen zeigte das erste Rohr Glasfluoreszenz, das

zweite dagegen nicht. Möglicherweise hatte die erste Röhre ein kleines nicht ohne Lochsucher nachweisbares Leck. Für einen Vakuumeinfluß spricht auch die Erscheinung, daß sich bei nicht abgeschmolzenen

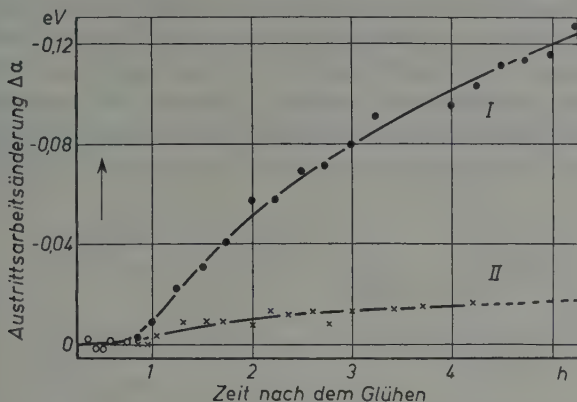


Fig. 5. Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Glühen der Kupferanode. Der Pfeil im Bild gibt an, in welcher Richtung eine Verringerung der Austrittsarbeit liegt. Bei den durch Kreise markierten Meßpunkten hatte das Blech noch eine erhöhte Temperatur. I Rohr I, Druck etwa  $10^{-8}$  Torr, abgeschmolzen, II Rohr II, Druck wahrscheinlich  $< 10^{-8}$  Torr, abgeschmolzen

Röhren, die an der Pumpe lagen, nach dem Glühen eine Veränderung des Ausschlages zeigte, die ebenfalls einer Verringerung der Austrittsarbeit mit der Zeit entsprach. Nach etwa 20 min hatte sich bei diesen

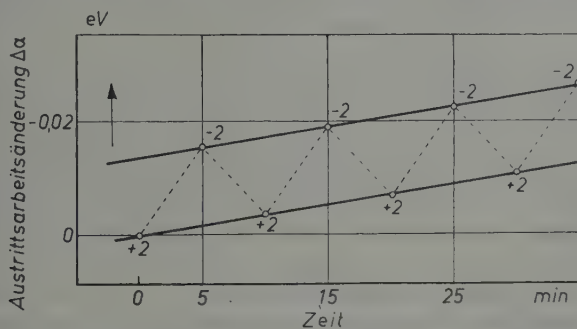


Fig. 6. Die Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der vorhergehenden Elektronenbeschüßung. Die angeschriebenen Zahlen geben die Anodenspannung in Volt während der letzten 5 min vor der Aufnahme des Meßpunktes an. Der schwache Anstieg rührt davon her, daß nach der letzten Glühung noch kein Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Der Pfeil gibt an, in welcher Richtung eine Verringerung der Austrittsarbeit liegt (Rohr I bei Zimmertemperatur, Kupferanode, Druck etwa  $10^{-6}$  Torr)

nicht abgeschmolzenen Röhren ein Gleichgewichtszustand eingestellt. Bei den abgeschmolzenen Röhren dauerte eine Gleichgewichtseinstellung wesentlich länger, und zwar von einem bis zu mehreren Tagen. Schätzt man das Vakuum für die an der Pumpe liegende ausgeheizte Röhre auf  $10^{-5}$  Torr, und nimmt man an, daß die Zeit nach dem Glühen bis



zum Erreichen eines stabilen Endzustandes der Anzahl der Moleküle pro  $\text{cm}^3$  umgekehrt proportional ist, so kann das Vakuum der ersten Röhre um mindestens eine Zehnerpotenz besser veranschlagt werden als das einer nicht abgeschmolzenen Röhre. Der Druck in der zweiten Röhre wäre nach dieser Schätzung wahrscheinlich kleiner als  $10^{-8}$  Torr.

b) *Änderung der Austrittsarbeit nach vorhergegangenem Elektronenbeschuß.* Ein ähnliches Verhalten wie bei einer Glühbehandlung ließ sich an Kupferanoden auch bei einer Beschießung mit Elektronen höherer Geschwindigkeit beobachten. Bei der Messung selbst hatten

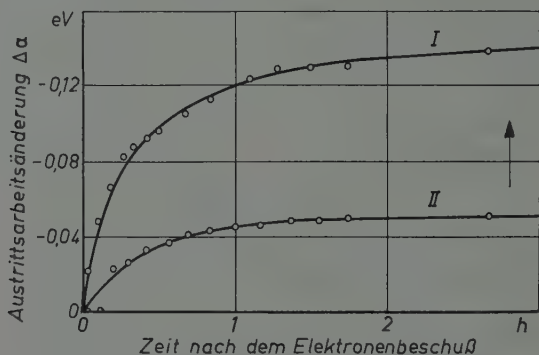


Fig. 7. Die Änderung der Austrittsarbeit eines Kupferbleches nach einer Beschießung der Anodenoberfläche mit Elektronen. I erste Röhre 15 min mit +15 V Anodenspannung, II zweite Röhre 10 min mit +45 V Anodenspannung statt +2 V während der Messung. Der Pfeil gibt an, in welcher Richtung eine Verringerung der Austrittsarbeit liegt. Rohr I: Druck etwa  $10^{-6}$  Torr, Rohr II: Druck wahrscheinlich kleiner als  $10^{-8}$  Torr

die Elektronen maximal eine Geschwindigkeit von +2 V. Schon dabei zeigte sich beim Rohr I ein schwacher Einfluß (vgl. Fig. 6) auf den Anodenstrom im Anlaufgebiet. Um ihn deutlicher zu machen, wurden die Probenoberflächen mit 15 V-Elektronen beschossen. Es zeigte sich ein ganz ähnliches Verhalten in zeitlicher Abhängigkeit wie nach einer Glühbehandlung (vgl. Fig. 7). Bei der besonders gut evakuierten Röhre war ein wesentlich geringerer Einfluß einer vorhergehenden Elektronenbeschießung festzustellen (vgl. Fig. 7). Er lag während der Messung gerade an der Grenze der Meßgenauigkeit, was einer Austrittspotentialänderung von weniger als 4 mV entspricht.

## 2. Messungen an Nickel

c) *Änderung der Austrittsarbeit nach dem Glühen.* Bei Nickeloberflächen ergeben sich ähnliche Verhältnisse. Fig. 8 zeigt bei relativ schlechtem Vakuum (etwa  $10^{-6}$  Torr) die Zeitabhängigkeit nach dem Glühen. Es tritt eine ziemlich starke Verschiebung des Anlaufstromes um fast 0,1 V in elektronegativer Richtung im Laufe von etwa 2 Std ein. Von KÖSTERS [15] wurde der gleiche Effekt an Nickel und Kupfer

beobachtet, seine Messungen decken sich mit unseren an der ersten Röhre (relativ schlechtes Vakuum). Bei besserem Vakuum (II. Röhre) tritt nach dem Glühen eine sehr viel kleinere Verschiebung von ungefähr 0,02 V in entgegengesetzter Richtung ein. Nach etwa 3 Std ist der Wert konstant und ändert sich praktisch nicht mehr im Laufe von 40 Std. Die starke Verschiebung nach dem Glühen bei relativ schlechtem Vakuum im umgekehrten Sinne als beim Kupfer erklärt auch die Umkehr des Vorzeichens der Voltaspannung zwischen Kupfer und Nickel, die bei längerem Stehen nach dem Glühen konstatiert worden ist [15, 18].

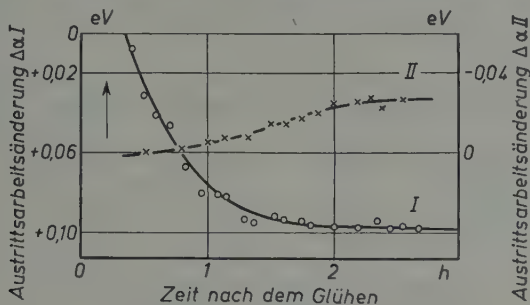


Fig. 8. Änderung der Austrittsarbeit einer Nickeloberfläche nach dem Glühen. *I* erste Röhre (relativ schlechtes Vakuum), *II* zweite Röhre (relativ gutes Vakuum). Der Pfeil in der Abbildung gibt an, in welcher Richtung sich die Austrittsarbeit verringert

Da bekannt ist, daß Sauerstoff die Austrittsarbeit erhöht, und dieser Fall liegt möglicherweise bei einer Nickeloberfläche in schlechtem Vakuum vor (vgl. Fig. 8, *I*), kann man vermuten, daß der Stickstoff für die Verringerung der Austrittsarbeit bei besserem Vakuum verantwortlich zu machen ist. Diese Erklärung deckt sich mit den Untersuchungsergebnissen von WEISSLER und WILSON [25], die an Wolfram- und Silberoberflächen durch Stickstoffabsorption eine Erniedrigung der Austrittsarbeit um 0,2 bis 0,4 eV fanden.

## II. Vakuumeinfluß

Für einen sehr starken Vakuumeinfluß (vgl. Fig. 9) spricht auch die Tatsache, daß bei Entfernung des flüssigen Stickstoffs unter dem Kohleadsorptionsgefäß der Ausschlag des Galvanometers für den Anodenstrom rapide zunahm, d.h. die Austrittsarbeit kleiner wurde. Zur Fig. 9 ist noch folgendes zu bemerken. Im Bereich der Kurve *a* ist der Druck so weit angestiegen, daß sich die Anode mit einer Adsorptionsschicht bedeckt. Bei weiterem Druckanstieg (ab *A*) bedeckt sich auch die Kathode. Wegen der Eigenart der Meßmethode, nämlich durch Konstanthaltung der Sättigung, wird die Kathode höher aufgeheizt, dadurch steigt nach Formel (1) der Anlaufstrom (Kurven-

bereich *b*). Schließlich wurde die Kohle wieder gekühlt (*A'*), von der heißen Kathode dampft die Adsorptionsschicht wieder ab oder besser gesagt, das Gleichgewicht zwischen auftreffenden und abdampfenden Molekeln (Atomen) wird in Richtung zur unbedeckten Kathode verschoben. Die kalte Anode gibt, wenn überhaupt, ihre adsorbierte

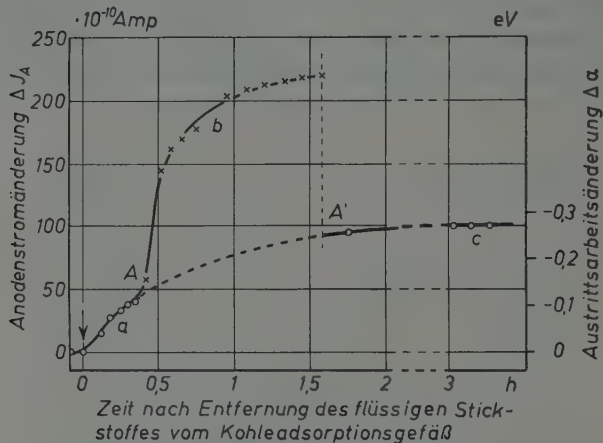


Fig. 9. Zunahme des Anodenstromes bei Erwärmung des Adsorptionsgefäßes. Der Pfeil gibt den Zeitpunkt der vollständigen Entfernung des flüssigen Stickstoffs an. Bei *A'* wurde das Kohlegefäß wieder mit flüssigem Stickstoff gefüllt (Nickelblech bei Zimmertemperatur). Die rechte Ordinatenbeschriftung gilt nur für die Kurven *a* und *c*.

Schicht nur äußerst langsam wieder ab, so daß jetzt der Anlaufstrom zeitlich konstant ist (Kurve *c*). Die Verlängerungen der Kurven *a* und *c* münden, wie nach der Überlegung zu erwarten ist, ineinander.

### III. Die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit

#### 1. Kupferoberflächen

Die nächsten Untersuchungen galten der Temperaturabhängigkeit der Anodenaustrittsarbeit. Zu diesem Zweck wurde das Rohr in flüssigen Stickstoff getaucht. Die dicken Kupferlitzen, die zum Glühen der Anode dienten, leiteten die Wärme des Anodenbleches ab. Die Widerstandsänderung der Kathodenleitungen ließ sich durch die Feinregelung der Heizung ausgleichen. Vor den Messungen der Temperaturabhängigkeit wurde durch Kontrolle sichergestellt, daß sich die Kennlinie bei Konstanthaltung aller Parameter innerhalb von 2 Std — dies ist die zur Abkühlung bis auf etwa  $-190^{\circ}\text{C}$  notwendige Zeit — um nicht mehr als  $\pm 3\text{ mV}$  verschob. Ebenso verursachte eine Abkühlung des Rohres ohne Kathodenheizung keine Störungen.

Bei den Messungen an Kupferoberflächen wurden die in Fig. 10 und 11 gezeigten Temperaturabhängigkeiten der Anodenaustrittsarbeit

festgestellt. Die an die Kurven angeschriebenen Zahlen geben die Zeiten in Stunden an, die von der letzten Glühung bis zur Messung verstrichen

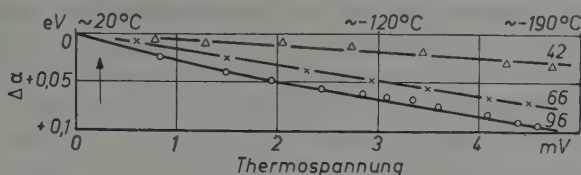


Fig. 10. Die Austrittsleistungsänderung  $\Delta\alpha$  einer Kupferoberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur (Rohr I, Druck etwa  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  Torr). Die angeschriebenen Zahlen geben die seit der letzten Glühung bis zum Beginn der Messung vergangene Zeit in Stunden an. Eine Messung bis etwa  $-190^\circ$  dauerte ungefähr 2 Std. Der Pfeil markiert die Richtung abnehmender Austrittsarbeit

sind. Bei dem Rohr mit dem besseren Vakuum (Rohr II) zeigt sich, daß die Temperaturabhängigkeit viel geringer ist, als bei dem ersten

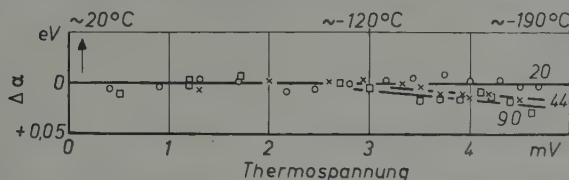


Fig. 11. Die Austrittsleistungsänderung  $\Delta\alpha$  einer Kupferoberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur (Rohr II, Druck kleiner als  $10^{-6}$  Torr). Die angeschriebenen Zahlen geben die seit der letzten Glühung vergangene Zeit in Stunden an. Der Pfeil markiert die Richtung abnehmender Austrittsarbeit. Im übrigen vgl. auch Beschriftung zu Fig. 10

Rohr, bis zu 20 Std nach dem Glühen ist eine Temperaturabhängigkeit überhaupt nicht festzustellen\*, sie ist also kleiner als  $2 \cdot 10^{-5}$  eV/grad.

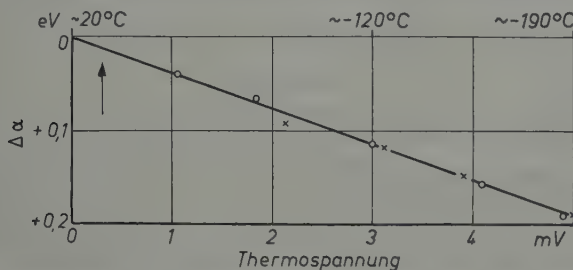


Fig. 12. Die Austrittsleistungsänderung  $\Delta\alpha$  einer Kupferoberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur (nicht abgeschmolzenes Rohr, Druck etwa  $10^{-6}$  Torr). Die mit O markierten Meßpunkte wurden 24 Std und die mit x markierten 48 Std nach der letzten Glühung aufgenommen. Der Pfeil markiert die Richtung abnehmender Austrittsarbeit. Im übrigen vgl. auch Beschriftung zu Fig. 10

Ferner läßt sich aus den Fig. 10 und 11 ersehen, daß die Temperaturabhängigkeit um so größer wird, je mehr Zeit seit der letzten Glühung

\* Anmerkung bei der Korrektur: Bei einem mit einem ALPERT-Manometer gemessenen Druck von  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr zeigte sich 20 Stunden nach dem Glühen des Kupferbleches noch keine Temperaturunabhängigkeit der Austrittsarbeit. Der Druck im Rohr II muß also, wie schon geschätzt, unter  $10^{-6}$  Torr liegen.

verstrichen ist. Schließlich stellt sich auch bei der Temperaturabhängigkeit ein Grenzwert ein.

Die nächste Fig. 12 gibt die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit einer Kupferoberfläche bei nicht abgeschmolzener Röhre wieder.

Die gute Konstanz der Temperaturabhängigkeit bei nicht abgeschmolzenen Röhren (vgl. die Messungen an verschiedenen Tagen in Fig. 12) ist ein Zeichen dafür, daß bei diesen Drucken der Gleichge-

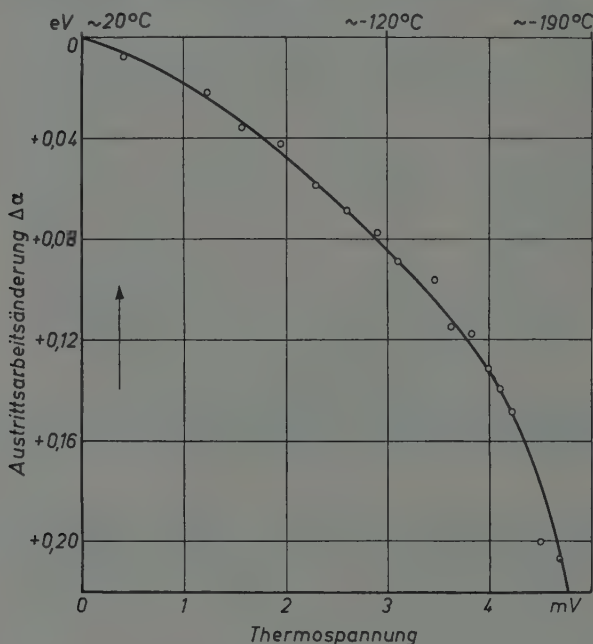


Fig. 13. Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit einer Nickeloberfläche. Der Pfeil gibt die Richtung der Verkleinerung der Austrittsarbeit an (schlechtes Vakuum, Rohr I wie in Fig. 8)

wichtszustand innerhalb sehr kurzer Zeit erreicht wird. Die Änderung der Austrittsarbeit mit der Temperatur ist dann auch entsprechend hoch, etwa 0,2 V bei  $200^\circ$  Abkühlung, das entspricht  $1 \cdot 10^{-3}$  eV/grad.

## 2. Nickeloberflächen

Bei Nickeloberflächen ist der Einfluß der Güte des Vakuums auf die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit noch größer als beim Kupfer (vgl. Fig. 13 und 14), aber das Verhalten ist ganz das gleiche wie bei einer Kupferoberfläche. Bei gutem Vakuum liegt die Temperaturabhängigkeit bis zu  $20^\circ$  nach dem Glühen unterhalb der Meßgenauigkeit, ist also kleiner als  $2 \cdot 10^{-5}$  eV/grad. Bemerkenswert ist, daß Kupfer- und Nickeloberflächen bei schlechtem Vakuum nach dem Glühen eine dem Vorzeichen nach verschiedene Zeitabhängigkeit der



Austrittsarbeit aufweisen, bei beiden aber die Temperaturabhängigkeit mit gleichem Vorzeichen behaftet ist. Die große Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit einer Nickeloberfläche bei schlechtem Vakuum scheint durch eine geringe Oxydschicht hervorgerufen zu sein (vgl. Abschnitt C II 5).

Wie bereits im Abschnitt A V ausgeführt wurde, mißt man nach dem hier angewendeten Verfahren einen arithmetischen Mittelwert der Austrittsarbeit, die von der Kristallorientierung abhängig ist. Theoretisch müßte auch eine verschiedene Temperaturabhängigkeit vorliegen. Die Unterschiede darin sind aber bei den einzelnen Kristallflächen sicher noch um eine Zehnerpotenz kleiner als die überhaupt

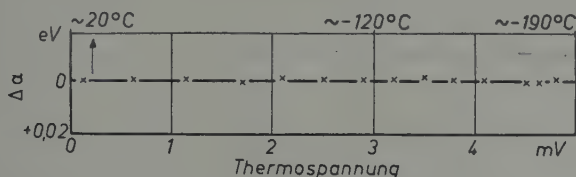


Fig. 14. Die Änderung der Austrittsarbeit  $\Delta\alpha$  einer Nickeloberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Pfeil gibt die Richtung der Verkleinerung der Austrittsarbeit an (gutes Vakuum, Rohr II wie in Fig. 8)

zu erwartende Größenordnung des Effektes. Bei den verworfenen Messungen an nicht abgeschmolzenen Röhren kann es sich nicht um solche Änderungen handeln, dies ist daraus zu ersehen, daß die Temperaturabhängigkeit sehr stark von der Zeit abhängig ist und sich mit längerer Zeit nach dem Glühen einem Grenzwert nähert (vgl. Fig. 10 u. 12). Es ist zu vermuten, daß in diesen Fällen die Zunahme der Austrittsarbeit mit fallender Temperatur durch ein entsprechendes Anwachsen der Gesamtpotentialschwelle  $\tau$  hervorgerufen wird. Hierbei ist jetzt in  $\tau$  mit enthalten das in der Elektrochemie mit  $\chi$  bezeichnete elektrische Oberflächenpotential [17], das von adsorbierten Oberflächenschichten erzeugt wird. Es kann sich nun mit fallender Temperatur die Dicke der adsorbierten Schicht ändern oder das Dipolmoment der Schicht selbst temperaturabhängig sein. Aus der beobachteten Reversibilität der Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit bei zwei direkt aufeinanderfolgenden Messungen möchten wir uns für die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes entscheiden, da eine Änderung der Dicke der adsorbierten Schicht wohl träger verlief. Wie aus der Zeitabhängigkeit der Austrittsarbeit nach dem Glühen zu ersehen ist (vgl. z.B. Fig. 5), benötigen die Adsorptionsvorgänge mehrere Stunden.

Wie aus anderen Arbeiten bekannt ist [16], zeigen die Metalle eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der thermischen Austrittsarbeit ( $<10^{-4}$  eV/grad), da unsere Messungen bei gutem Vakuum mit diesen Werten in guter Übereinstimmung stehen, soll angenommen werden, daß in diesen Fällen eine nennenswerte Verunreinigung der Ober-

flächen kaum vorliegen dürfte. Nach diesen Voruntersuchungen konnte zu den eigentlichen Messungen an Halbleiteroberflächen geschritten werden.

## C. Messungen an Halbleiteroberflächen

### I. Experimentelles

Nach Beendigung der Messungen an einem Metallblech wurde langsam trockene Luft in das Rohr durch eine vorher zu diesem Zweck angeblasene Spitze eingelassen. Die Luft strömte dann über ein langes, vorher evakuiertes Silikagel-Trockengefäß durch die unter Vorvakuumdruck abgebrochene Spitze in das Rohr. Dann wurde eine neue Abschmelzstelle angesetzt und die Röhre wieder an die Quecksilberdiffusionspumpe angeblasen. Durch Heizen auf etwa  $300^{\circ}\text{C}$  gab die Kohle im Adsorptionsgefäß die adsorbierten Gase größtenteils wieder ab. Bei fortdauernder Heizung des Adsorptionsgefäßes konnte nach Abstellen der Diffusionspumpe über die Ausfrierfalle vorsichtig Luft eingelassen werden, bis der zur Oxydation des Anodenbleches notwendige Druck im Versuchsgefäß herrschte. Beim Aufheizen des Anodenbleches durch Stromwärme überzog sich dieses mit einer dünnen Oxydschicht. Sollte eine Kupferanode oberflächlich zu Kupferoxydul oxydiert werden, so betrug der Luftdruck in dem Rohr während der Oxydation etwa 10 Torr, das sind 2 Torr Sauerstoff. Sollte weiter zu Kupferoxyd oder eine Nickelanode zu Nickeloxyd oxydiert werden, dann herrschte der normale Atmosphärendruck von 760 Torr in der Röhre während der Oxydation. Schließlich wurde die Röhre wieder durch die Diffusionspumpe evakuiert und abgeschmolzen, nachdem die äußeren Glasflächen mit einem Handgebläse auf etwa  $200^{\circ}\text{C}$  erwärmt worden waren. Das Rohr ließ sich bei oxydierten Anoden leider nicht ausheizen, da sich sonst die Oxyde wieder zersetzt hätten.

## II. Meßergebnisse an Halbleiteroberflächen

### 1. Kupferoxyduloberflächen

Fig. 15 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit der beiden Oxydationsstufen Kupferoxydul und Kupferoxyd der gleichen Kupferoberfläche bei einem an der Pumpe liegenden Rohr, Fig. 16 die entsprechenden Kurven bei einem abgeschmolzenen.

Die Absolutwerte sind willkürlich, da sich beim Glühen die geometrischen Verhältnisse etwas ändern können, was unter Umständen eine Veränderung der Kennlinie zur Folge hat. Wie aus einem Vergleich der beiden Fig. 15 und 16 zu erkennen ist, zeigen die Kupferoxyduloberflächen anfänglich beim Abkühlen das gleiche Verhalten wie die Kupferoberflächen. Etwa vorhandene Adsorptionsschichten weisen die

gleichen Temperaturabhängigkeiten auf. Bei etwa  $170^{\circ}\text{K}$  macht sich etwas Neues bemerkbar\*. Der Anlaufstrom steigt mit fallender Temperatur sehr stark an bei sonst genau den gleichen Bedingungen. Mit fallender Temperatur scheint hier also die Austrittsarbeit kleiner zu werden. Bei diesem Effekt konnte praktisch keine Abhängigkeit von der Güte des Vakuums festgestellt werden (vgl. Fig. 15 und 16). Ein ähnlicher Effekt tritt beim Kadmiumsulfid auf [24]; er wird in der angezogenen Arbeit jedoch nicht weiter beschrieben (vgl. Fig. 17). Be-

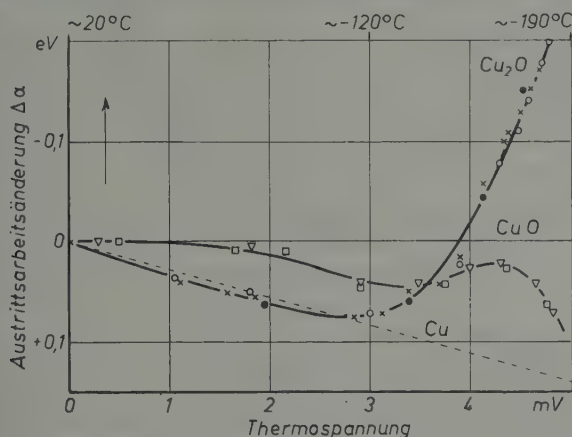


Fig. 15. Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit an Kupferoxydul ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), Kupferoxyd ( $\text{CuO}$ ) (an der Pumpe liegendes Rohr). Zum Vergleich ist die Temperaturabhängigkeit eines Kupferbleches (— — —) mit eingezeichnet (vgl. Fig. 12). Für  $\text{Cu}_2\text{O}$  gelten die Kurven —●— 24 Std nach der Oxydation begonnen, —×—×— 48 Std nach der Oxydation begonnen, —○—○— 72 Std nach der Oxydation begonnen; für  $\text{CuO}$  gelten —▽—▽— 24 Std nach erneuter Oxydation begonnen, —□—□— 48 Std nach erneuter Oxydation begonnen. Der Pfeil gibt die Richtung abnehmender Austrittsarbeit an

merkenswert ist nur, daß es sich beim Kadmiumsulfid um einen Überschuß-(*n*-) und beim Kupferoxydul um einen Defekt-(*p*-) Leiter handelt. Beide zeigen die gleiche Erscheinung, daß die Austrittsarbeit mit fallender Temperatur niedriger wird, nur mit dem Unterschied, daß der Effekt beim Kupferoxydul erst bei tieferen Temperaturen einsetzt.

## 2. Kupferoxyd- und Nickeloxydoberflächen

Bei der nächsten Oxydationsstufe des Kupfers, dem Kupferoxyd, zeigt sich ein ganz anderes Verhalten, die Austrittsarbeit ist zunächst konstant und nimmt dann mit fallender Temperatur stetig zu. Ein ähnliches Verhalten finden wir beim Nickeloxyd (vgl. Fig. 15, 16, 18). Es kam vor, daß die Kurven beim Kupferoxyd bei tiefen Temperaturen erst einen Anstieg, dann aber einen steilen Abfall zeigten, in allen

\* Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement an den das Anodenblech umgebenden Kupferklötzen gemessen, die Temperatur des Bleches selbst wird sich um kaum mehr als  $10^{\circ}$  von diesem Wert unterscheiden.

diesen Fällen konnte nach dem Zerlegen des Rohres nachgewiesen werden, daß die Oberfläche des Bleches an den eingeklemmten Enden nicht vollständig zu Kupferoxyd oxydiert war. Es zeigten sich noch

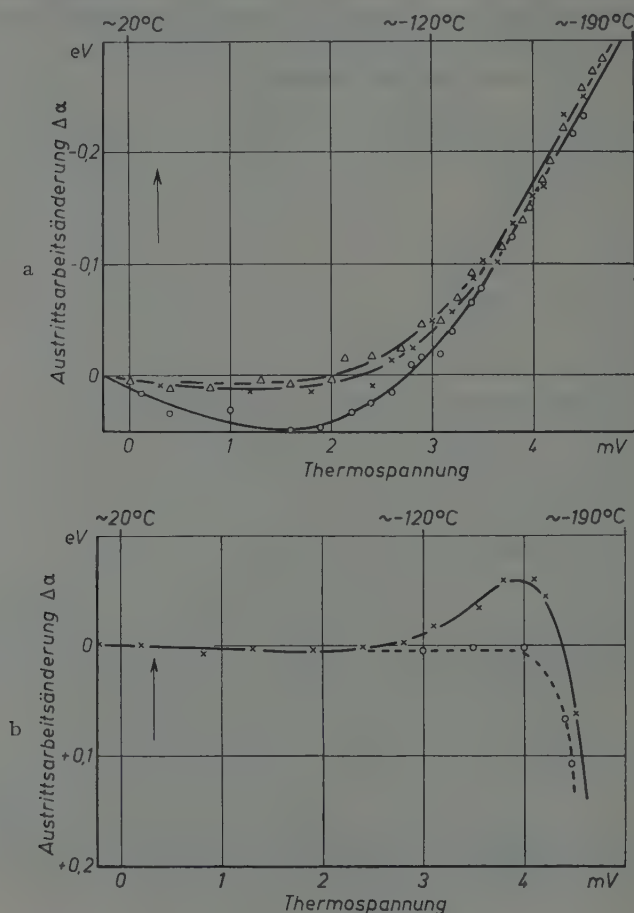


Fig. 16a u. b. Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit (abgeschmolzenes Rohr). a Kupferoxydul ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) —o—o— 24 Std nach der Oxydation begonnen, —x—x— 48 Std nach der Oxydation begonnen, —△—△— 72 Std nach der Oxydation begonnen; b Kupferoxyd ( $\text{CuO}$ ) —x—x— 24 Std nach erneuter Oxydation begonnen, —o—o—o— wegen unvollkommener Oxydation korrigierte Werte. Der Pfeil gibt die Richtung abnehmender Austrittsarbeit an

Reste von Kupferoxyduloberflächen, die an der hellroten Farbe erkennbar waren. Diese noch vorhandenen Kupferoxyduloberflächen sind in diesen Fällen für den Anstieg der Kurven verantwortlich zu machen. Nimmt man z.B. an, daß das Anodenblech der in Fig. 16 wiedergegebenen Messung an Kupferoxyd noch zu  $\frac{3}{10}$  von Kupferoxydul bedeckt war, diese Annahme entspricht etwa dem nach dem Öffnen des

Rohres festgestellten Befund, so kann man den auf das noch vorhandene Kupferoxydul zurückzuführenden Anstieg bei tiefen Temperaturen

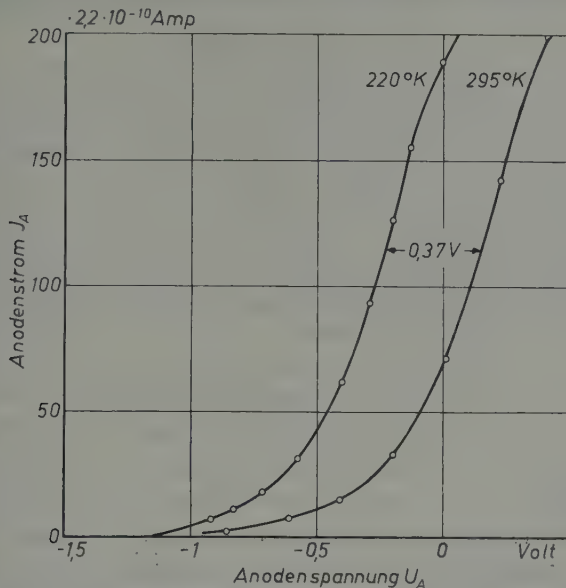


Fig. 17. Verschiebung der Kennlinie bei CdS bei zwei Temperaturen. Die Verschiebung entspricht einer Verringerung der Austrittsarbeit um 0,37 eV bei 220° K gegenüber der bei 295° K (nach VEITH und WLERICK [24])

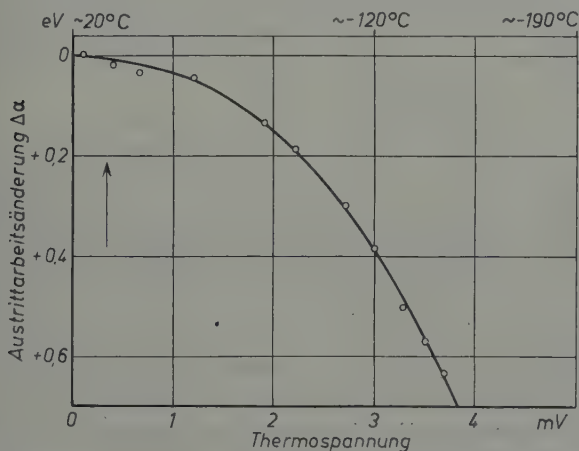


Fig. 18. Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit von Nickeloxyd. Der Pfeil im Bild gibt an, in welcher Richtung eine Verringerung der Austrittsarbeit liegt

rechnerisch erfassen. Man bekommt dann für das reine Kupferoxyd den in der Kurve gestrichelten Verlauf ohne Anstieg. Für Nickeloxyd bekommen wir sofort mit der Abkühlung eine erhebliche Zunahme der



Austrittsarbeit. Diese Zunahme scheint uns aber nur vorgetäuscht wegen des hohen spezifischen Widerstandes des Nickeloxys (vgl. Fig. 21).

### 3. Der Photovoltaeffekt

Bei einem Vergleich der Messungen am Kadmiumsulfid [24] und am Kupferoxydul fällt auf, daß es sich bei beiden Substanzen um solche handelt, die Photoleitung aufweisen, Kadmiumsulfid schon bei Zimmertemperatur und Kupferoxydul erst bei etwa  $-100^{\circ}\text{C}$  und darunter. Aber gerade in diesem Temperaturgebiet beginnt die Austrittsarbeit des Kupferoxyduls stark zu fallen. Es scheint möglich zu sein, daß in beiden Fällen die innere lichtelektrische Wirkung die Ursache für die mit fallender Temperatur geringer werdende Austrittsarbeit ist. Man kann eine Bestätigung für diese Vermutung finden, wenn man die Oberflächen zusätzlich belichtet. Für das Kadmiumsulfid wurde dieser Effekt von VEITH und WLÉRIK [24] bereits nachgewiesen. Für das Kupferoxydul sind unsere Untersuchungen noch im Gange.

### 4. Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit

Um zu einer Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit zu gelangen, sei auf das Energiebändermodell für einen Überschuß- und für einen Defektleiter eingegangen (vgl. Fig. 19).

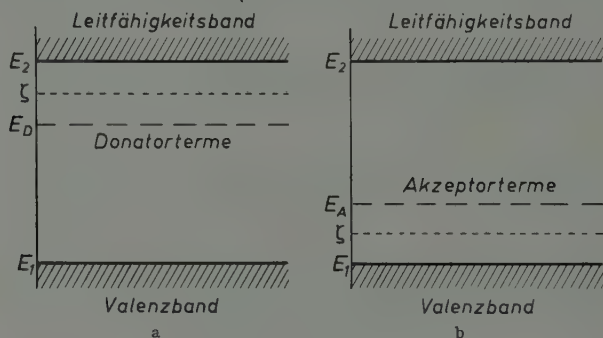


Fig. 19 a u. b. Zum Energiebändermodell. a Überschuß-, b Defektleiter

In beiden Fällen liegt das FERMI-Potential\* etwa in der Mitte zwischen dem Störniveau und dem nächsten Energiebandrand. Für den Überschußleiter müssen die Elektronen die Energie  $E_2 - \zeta$  aufbringen, um in das Leitfähigkeitsband zu gelangen, bei einem Defektleiter

\* Wenn man den Begriff „FERMI-Kante“ oder „FERMI-Niveau“ auf Halbleiter anwendet, muß man sich darüber im klaren sein, daß eigentlich keine Energie-„Kante“ mehr existiert, denn das der FERMI-Energie entsprechende Niveau verläuft im verbotenen Gebiet. Es soll im weiteren der Ausdruck „FERMI-Potential“ (SCHOTTKY) gebraucht werden.

beträgt der Energiebetrag  $|E_A - \zeta|$ , den die Elektronen aufbringen müssen, um im Valenzband Defektelektronen bilden zu können.

Man könnte nun ebenso wie bei der Behandlung der Metalle einmal die Änderung des FERMI-Potentials, die durch die mit einer Temperaturvariation verbundene Volumenänderung hervorgerufen wird, abschätzen und zum anderen die Temperaturabhängigkeit des FERMI-Potentials ohne Berücksichtigung der Volumenänderung berechnen. Beide Effekte liefern aber sehr geringe Werte, die bei einem Halbleiter bei weitem überdeckt werden durch einen anderen, der bei den Metallen kaum auftritt, nämlich durch die sehr starke Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration, die im allgemeinen einem Exponentialgesetz gehorcht [11]:

$$n = n_0 e^{-\frac{\beta}{kT}} = \frac{G}{h^3} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta}{kT}}. \quad (2)$$

Hierbei ist  $\beta$  die Arbeit, die notwendig ist, um einen Ladungsträger zu erzeugen,  $(E_2 - \zeta)$  für einen Überschußleiter,  $(|E_A - \zeta|)$  für einen Defektleiter (Fig. 19).

Wenn wir die aus der starken Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration folgende Abhängigkeit des FERMI-Potentials berechnen wollen, ist zu beachten, daß wir beim Halbleiter im allgemeinen die klassische Statistik anwenden müssen. Aus der Gleichung für die Ladungsträgerkonzentration läßt sich das FERMI-Potential für einen Überschußleiter berechnen zu [11]:

$$\zeta = \zeta_0 - \frac{kT}{2} \ln \frac{G}{h^3 \bar{n}} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}, \quad (3)$$

wobei  $\bar{n}$  die Dichte der Störstellen ist. Diese Gleichung gilt aber nur bei einem gegenüber  $kT$  kleinen Bandabstand und wenn die Ladungsträgerkonzentration sehr klein ist gegenüber der Störstellenkonzentration ( $n \ll \bar{n}$ ). Ist dies nicht der Fall, dann entartet das System, d.h. die klassische Statistik anzuwenden, ist nicht mehr erlaubt. In diesem Falle ist das FERMI-Potential sehr stark temperaturabhängig und verlagert sich soweit, bis es den Energiewert annimmt, den es bei einem Eigenleiter hat, nämlich etwa in die Mitte zwischen dem Valenzband und dem Leitfähigkeitsband. In der nachstehenden Fig. 20a ist die Temperaturabhängigkeit des FERMI-Potentials für einen Überschußleiter bei verschiedenen Störstellenkonzentrationen gezeichnet.

Für einen Defektleiter müßte man einen spiegelbildlichen Verlauf zur Geraden  $\frac{E_1 + E_2}{2}$  erwarten (vgl. Fig. 20b). Dieser Schluß wird gestützt durch das entgegengesetzte Vorzeichen der Thermospannung gegen Metalle bei Überschuß- und Defektleitern.

### 5. Vergleich zwischen Meßergebnissen und theoretischen Berechnungen

Bei Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit am Kupferoxydul fällt sofort auf, daß der ganze Kurvenverlauf in zwei Teile zerlegt werden kann. Das erste Gebiet zwischen 300 und 200° K, in dem die Austrittsarbeit größer zu werden oder konstant zu sein scheint, und das zweite bei tieferen Temperaturen, in welchem die Austrittsarbeit mit fallender Temperatur sehr schnell kleiner wird. Das letzte Gebiet fällt mit dem Temperaturbereich zusammen, der, wie schon bemerkt, deutliche Photoleitfähigkeit zeigt [19].

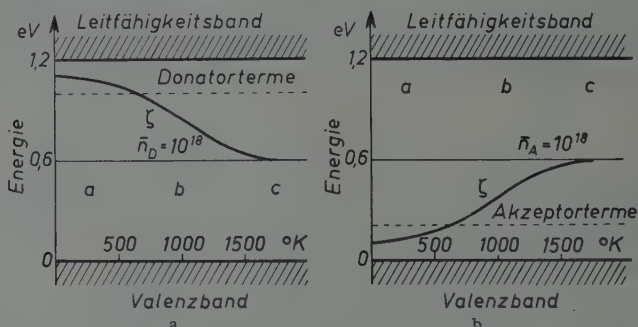


Fig. 20 a u. b. Temperaturabhängigkeit des FERMI-Potentials. a Überschuß-, b Defektleiter

Wie bei Metallen können wir auch bei den Halbleitern annehmen, daß die experimentelle Meßgenauigkeit noch nicht ausreicht, um die Temperaturabhängigkeit des grundgitterbestimmten Teiles der Gesamtpotentialschwelle  $\tau$  einwandfrei zu erfassen. Da die durch die Temperaturänderung bedingte Variation von  $\tau$  sehr viel kleiner als die Temperaturabhängigkeit des FERMI-Potentials ist, fällt eine Vernachlässigung nicht störend ins Gewicht. Ohne auf Vorzeichenschwierigkeiten einzugehen, seien die Verhältnisse der Fig. 20 auf Kupferoxydul übertragen.

Wie aus der Fig. 20b zu ersehen, läßt sich die Temperaturabhängigkeit des FERMI-Potentials in drei Bereiche einteilen. Im Gebiet *a* ist die Voraussetzung, daß die Konzentration der besetzten Akzeptortermine  $n_a$  sehr klein gegenüber der Konzentration aller Akzeptortermine  $\bar{n}_a$  ist.

$$\frac{n_a}{\bar{n}_a} \ll 1. \quad (4)$$

Im Gebiet *c* besteht praktisch schon Eigenleitung, dann befindet sich die FERMI-Grenze in der Mitte zwischen Valenzband und Leitfähigkeitsband. Der Bereich *b* umfaßt den Übergang von der Störleitung zur Eigenleitung: in diesem Temperaturgebiet gilt die Gleichung  $n_a \ll \bar{n}_a$  nicht mehr, die Leitfähigkeit ist oft von der Temperatur

nahezu unabhängig. Beim Kupferoxydul ist ein solches Verhalten noch nicht beobachtet worden. Wir befinden uns bei tiefen Temperaturen im Gebiet *a*. Die in diesem Gebiet bei unseren Messungen vorliegende geringe Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit scheint uns kaum auf der Temperaturabhängigkeit des FERMI-Potentials zu beruhen, da die Meßergebnisse von den Vakuumbedingungen abhängig sind, vgl. die Messungen bei abgeschmolzenen und an der Pumpe liegenden Rohren (Fig. 15, 16). Die am nicht abgeschmolzenen Rohr gemessenen Kurven für Kupfer und Kupferoxydul haben anfänglich die gleichen Neigungen.

Trotzdem soll im Gebiet *a* die Temperaturabhängigkeit des FERMI-Potentials abgeschätzt werden. Differenziert man Formel (3) unter Umkehr der Vorzeichen (vgl. Abschnitt C II d, Defektleitung), so erhält man:

$$\frac{d\zeta}{dT} = \frac{k}{2} \ln \frac{G}{h^3 \bar{n}} (2\pi m kT)^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{4} k. \quad (5)$$

Rechnet man die Werte aus für  $T = 200^\circ \text{ K}$  und  $\bar{n} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ :

$$\frac{d\zeta}{dT} = 3,26 \cdot 10^{-4} [\text{V/grad}].$$

Bei einer Temperaturvariation um  $100^\circ$  kann man in erster Näherung eine Änderung des FERMI-Potentials um  $3,26 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$  erwarten. Obwohl dieser Wert gut mit den ersten Messungen nach der Oxydation übereinstimmt (vgl. Fig. 15 und besonders 16), läßt sich kaum entscheiden, ob hier tatsächlich eine solche Änderung des FERMI-Potentials dem Meßergebnis zugrunde liegt, oder ob nicht die Messungen durch Oberflächenschichten verfälscht sind.

Zum Vergleich mit unseren Messungen seien noch die von SMITH [22] herangezogen, der sowohl defekt- wie überschubleitendes Silizium zwischen  $250$  und  $750^\circ \text{ C}$  untersucht und keine Temperaturabhängigkeit der berechneten Form gefunden hat, obwohl sogar in einem Gebiet gemessen wurde, in dem ein Übergang von Störleitung zu Eigenleitung zu erwarten war, der sich theoretisch sehr stark auf das FERMI-Potential und damit auf die Austrittsarbeit auswirken sollte. Die Behebung der Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment ist nur unter der Annahme von energetischen Oberflächenzuständen (BARDEEN [1]) oder von Oberflächenschichten möglich, sofern die Gültigkeit der theoretischen Ansätze vorausgesetzt wird.

Man muß sich aber darüber im klaren sein, daß bei einem Vakuum von  $10^{-6}$  Torr innerhalb weniger Sekunden eine einmolekulare Schicht von Gasmolekülen bzw. Atomen die Halbleiteroberfläche bedecken kann. Es besteht wohl kaum Aussicht, bei diesen Drucken die Grenzfläche zwischen Halbleiter und Vakuum bei tiefen Temperaturen ein-

wandfrei untersuchen zu können, man wird immer mit Oberflächenschichten rechnen müssen. Es liegt nahe, auch für unsere Messungen einen Einfluß von Oberflächenschichten anzunehmen, zumal eine Zeitabhängigkeit vorliegt (vgl. Fig. 16).

Wir haben schon oben die Vermutung ausgesprochen, daß ein Teil der Abnahme der Austrittsarbeit am Kupferoxydul bei tieferen Temperaturen als  $200^{\circ}\text{K}$  hervorgerufen sein kann durch die innere licht-

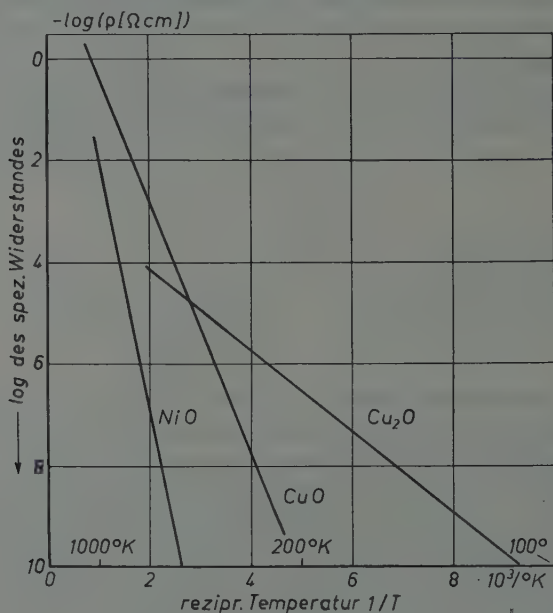


Fig. 21. Der Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur bei Kupferoxydul, Kupferoxyd [2] und Nickeloxyd [3]. Die Figur gibt nur einen groben schematischen Überblick über die Widerstandsverhältnisse bei den drei verschiedenen Halbleitern. Aus diesem Grunde ist auch auf die Wiedergabe der Knickpunkte verzichtet worden, die sich außerdem bei diesem Maßstab kaum bemerkbar machen würden.

elektrische Wirkung der brennenden Kathode. Die Wirkung ist die gleiche, als wenn auf der Oberfläche eine Doppelschicht läge, deren positive Belegung nach außen hin gerichtet ist. Man kann sich denken, daß durch die auffallende Strahlung bei der Adsorption Ladungsträgerpaare gebildet werden, und zwar wird wegen der Adsorption die Konzentration der Ladungsträger an der Oberfläche am größten sein und nach dem Innern immer mehr abnehmen. Natürlich stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Wiedervereinigung und Erzeugung von Ladungsträgern ein. Da an der Halbleiterfläche aber ein elektrisches Feld liegt und die Beweglichkeit der Ladungsträger verschiedenen Vorzeichens unterschiedlich ist, kann die Wolke der negativen Ladungsträger (Elektronen) ein wenig in das Innere des Halbleiters



hineingezogen werden. Die daraus resultierende Ladungsverschiebung kann verantwortlich gemacht werden für die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen positiven und negativen Ladungsträgern, die sich als Doppelschicht bemerkbar macht. Es besteht aber auch durchaus die Möglichkeit, daß die oben besprochenen Vorgänge nicht direkt im Halbleiter selbst stattfinden, sondern in einer Oberflächenschicht, die sich auch schon bei anderen Messungen störend bemerkbar gemacht hat (vgl. die Messungen des HALL-Effektes bei tiefen Temperaturen von P. SCHMIDT [21]).

Die noch weiterhin am Kupferoxyd vorgenommenen Messungen zeigen ähnliche Ergebnisse wie die am Kupferoxydul im Gebiet *a* gefundenen (vgl. Fig. 16). Bei sehr tiefen Temperaturen scheint sich ebenso wie beim Nickeloxyd im gesamten Temperaturbereich der sehr hohe Widerstand störend bemerkbar zu machen. Die Widerstände liegen um mehrere Zehnerpotenzen höher als beim Kupferoxydul (vgl. Fig. 24). Der innere Widerstand der Röhre beträgt etwa  $10^8 \Omega$ . Wenn der Widerstand der Halbleiterschicht in die gleiche Größenordnung kommt, wird der Strom schon wesentlich durch den Widerstand der Schicht mitbestimmt, hierdurch werden die Meßergebnisse verfälscht. Nimmt man an, daß die Halbleiterschicht  $\frac{1}{100}$  mm dick ist, so tritt eine Beeinflussung der Meßergebnisse bei Nickeloxyd schon bei Zimmertemperatur, bei Kupferoxyd unter  $-150^\circ \text{C}$  und bei Kupferoxydul in dem von uns gemessenen Temperaturbereich überhaupt nicht mehr ein (vgl. Fig. 24). Aus diesen Gründen soll auf eine weitere Auswertung der Messungen am Kupfer- und Nickeloxyd verzichtet werden.

#### D. Zusammenfassung

Die Austrittsarbeit an Kupferoberflächen nach dem Glühen in Abhängigkeit von der Zeit wurde gemessen. Es ließ sich ein sehr starker Vakuumeinfluß feststellen. Je besser das Vakuum, um so weniger änderte sich die Austrittsarbeit; bei relativ schlechtem Vakuum, etwa  $10^{-5}$  Torr, wurde die Austrittsarbeit in den ersten 5 Std nach dem Glühen um etwa 0,1 bis 0,2 eV kleiner. Es kann in Übereinstimmung mit anderen Messungen [25] ein Einfluß des Stickstoffs angenommen werden. An Nickeloberflächen zeigte sich in der gleichen Röhre der entgegengesetzte Effekt. Dies unterschiedliche Verhalten klärt die Umkehr des Vorzeichens der Voltaspannung zwischen Kupfer und Nickel bei früheren Messungen auf [15], [18]. An abgeschmolzenen Röhren war bei wesentlich kleineren Drucken die Veränderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Glühen um etwa eine Zehnerpotenz kleiner. Aus den Messungen ist zu schließen, daß für Austrittsarbeitsmessungen an Metallen ein besseres Vakuum als  $10^{-8}$  Torr erforderlich ist.

Ferner wurde die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit an Kupfer und Nickel zwischen 100 und 300° K nach der Methode der Kennlinienverschiebung gemessen. Es zeigte sich ein sehr starker Einfluß des Vakuums. Bei bestem Vakuum (geschätzt etwa unter  $10^{-8}$  Torr) konnte experimentell in dem angegebenen Temperaturbereich keine Temperaturabhängigkeit nachgewiesen werden, d.h.  $d\alpha/dT$  muß auf alle Fälle kleiner sein als  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$  eV/grad. In schlechtem Vakuum (etwa  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  Torr) nahm die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit mit der Zeit nach dem Glühen bis zu einem Grenzwert von etwa  $-5 \cdot 10^{-3}$  eV/grad zu.

An Halbleiteroberflächen wurde die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit gemessen. Beim Kupferoxydul zeigte sich zwischen 200 und 300° K etwa die gleiche Abhängigkeit wie an einer Kupferoberfläche bei mäßig gutem Vakuum, der Grund ist sehr wahrscheinlich in der nicht durchgeführten Ausheizung der Röhre zu suchen. Bei tiefen Temperaturen wird die Austrittsarbeit um einige Zehntel Volt kleiner ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -Anode wird positiver). Es wird vermutet, daß hierfür ein Einfluß des von der glühenden Kathode ausgesandten Lichtes verantwortlich ist. Es wurde im Anschluß an die Messungen versucht, die theoretischen Berechnungen mit den Ergebnissen in Übereinstimmung zu bringen. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des FERMI-Potentials der Elektronen und bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Gesamtpotentialschwelle konnte keine befriedigende Übereinstimmung erzielt werden. Es wurde daher der Versuch gemacht, durch Annahme von Oberflächen- oder chemisorbierten Schichten zu einem Verständnis zu kommen.

Bei den Temperaturen, bei denen am Kupferoxydul der Logarithmus der Leitfähigkeit über der reziproken Temperatur Knickpunkte aufweist, konnte keine entsprechende Anomalie der Austrittsarbeit festgestellt werden. Vermutlich wird sie durch den Einfluß der Oberflächeneffekte überdeckt.

Herrn Prof. Dr. G. C. MÖNCH sei vielmals gedankt für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für die ständige und fördernde Unterstützung der an technischem Aufwand reichen Arbeit.

### Literatur

- [1] BARDEEN, J.: Phys. Rev. **71**, 717 (1947). — [2] BAUMBACH, H. H. v., H. DÜNWALD u. C. W. WAGNER: Z. phys. Chem., Abt. B **22**, 226 (1933). — [3] BAUMBACH, H. H. v., u. C. WAGNER: Z. phys. Chem., Abt. B **24**, 59 (1934). — [4] BLANKENBURG, G.: Ann. Physik **14**, 290 (1954). — [5] BLANKENBURG, G.: Ann. Physik **14**, 308 (1954). — [6] BLANKENBURG, G., u. O. BÖTTGER: Ann. Physik **10**, 241 (1952). — [7] BLANKENBURG, G., C. FRITSCHKE u. G. SCHUBART: Ann. Physik **10**, 217 (1952). — [8] BLANKENBURG, G., u. K. KASSEL: Ann. Physik

- 10, 201 (1952). — [9] BLANKENBURG, G., u. G. SCHUBART: Ann. Physik **12**, 271 (1953). — [10] BÖTTGER, O.: Ann. Physik **10**, 231 (1952). — [11] DOBREZOW, L. N.: Elektronen- und Ionenemission. Berlin 1954. — [12] FRITZSCHE, C.: Ann. Physik **14**, 135 (1934). — [13] HERMANN, G., u. S. WAGNER: Die Oxydkathode. Leipzig 1948. — [14] KASSEL, K.: Ann. Physik **10**, 212 (1952). — [15] KÖSTERS, H.: Z. Physik **66**, 807 (1930). — [16] KRÜGER, F., u. G. STABENOW: Ann. Physik **22**, 713 (1935). — [17] LANGE, E.: Handbuch der Experimentellen Physik, Bd. XII/2, S. 271. Leipzig 1934. — [18] MÖNCH, G. C.: Z. Physik **47**, 522 (1928). — [19] MÖNCH, G. C.: Ann. Physik (5) **36**, 557 (1939). — [20] NIEKE, H.: Ann. Physik **12**, 297 (1953). — [21] SCHMIDT, P.: Ann. Physik **14**, 265 (1954). — [22] SMITH, A. H.: Phys. Rev. **75**, 953 (1949). — [23] SPENKE, E.: Elektronische Halbleiter. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955. — [24] VEITH, W., et G. WÉLÉRIC: C. R. Acad. Sci. Paris **233**, 1097 (1951). — [25] WEISSLER, G. L., and T. N. WILSON: J. Appl. Phys. **24**, 472 (1953). — [26] ZISMANN, W. A.: Rev. Sci. Instrum. **3**, 367 (1932).
-

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Halle (Saale)

## Über die Dicke und die Dispersion der Brechzahl dünner Aluminiumoxydschichten\*

Von

MANFRED HENNIG

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. Oktober 1955)

An den nach dem Verfahren von STROHMAIER hergestellten dünnen Aluminiumoxydhäutchen wurde die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Oxydationsspannung bei verschiedenen Ammonzitratkonzentrationen interferometrisch gemessen und ein mit der Konzentration des Elektrolyten veränderlicher Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Formierungsspannung gefunden. Bei den in einer 3%igen Ammonzitratlösung hergestellten Häutchen erfolgten, ebenfalls durch Interferenzmessung, Brechzahlbestimmungen für verschiedene Wellenlängen. Die Brechzahl fällt im Gebiet zwischen 360 und 650 m $\mu$  mit steigender Wellenlänge von 1,577 auf 1,560. Im Bereich um 436 m $\mu$  wurde eine Anomalie der Dispersion festgestellt. Aus wiederholten Messungen ergab sich für die Wellenlänge  $\lambda = 436$  m $\mu$  die Brechzahl  $n = 1,537 \pm 0,005$ .

### I. Aufgabenstellung

Zur Herstellung von Trägerschichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für Bolometer und elektronenmikroskopische Untersuchungen hat sich besonders das elektrolytische Verfahren unter Verwendung einer 3%igen Ammonzitratlösung bewährt (z.B. STROHMAIER [9]). Nach WALKENHORST [10] soll für die in einer derartigen Lösung hergestellten Aluminiumoxydschichten zwischen Formierungsspannung und Dicke ein linearer Zusammenhang bestehen und der Dickenzuwachs 1,37 m $\mu$ /V betragen.

Die Brecheigenschaften dieser Schichten sind bereits von WEISKIRCHNER [11] sowie von BAHN und BÖTTGER [2] untersucht worden. WEISKIRCHNER bestimmte die Brechzahl nach der Immersionsmethode und fand für Natriumlicht eine lineare Abhängigkeit der Brechzahl von der Dicke des Häutchens. GAUGLER [5] wies jedoch darauf hin, daß es bei der Einbettung der Schicht in eine Flüssigkeit zu einer Änderung der Brecheigenschaften kommen kann.

BAHN und BÖTTGER bestimmten die Dicke und Brechzahl der Aluminiumoxydschichten nach einem von MÖNCH [7] angegebenen interferometrischen Verfahren. Nach ihren Messungen ist einmal der Dickenanstieg größer als bei WALKENHORST, und zum anderen ist der

---

\* Herrn Prof. Dr. M. CZERNY zum 60. Geburtstag vom II. Physikalischen Institut der Universität Halle (Saale).

Zusammenhang zwischen Oxydationsspannung und Dicke nicht ganz linear. Der Dickenzuwachs beträgt bei Spannungen bis 100 V im Mittel etwa  $1,65 \text{ m}\mu/\text{V}$  und fällt dann bei steigender Spannung bis 200 V auf etwa  $1,2 \text{ m}\mu/\text{V}$ . Die Brechzahl bestimmten BAHN und BÖTTGER für die Linie  $436 \text{ m}\mu$  der Quecksilberlampe zu  $1,537 \pm 0,005$ ; der Wert bleibt für alle Dicken konstant.

Ein Vergleich der Dickenmessungen von WALKENHORST mit denen von BAHN und BÖTTGER zeigt, daß die Ergebnisse von der angewandten Meßmethode abhängen. Es wirkt sich nicht nur die mehr oder weniger genaue Kenntnis der hierzu notwendigen zusätzlichen Größen (bei der Wägemethode die Dichte, bei einem interferometrischen Verfahren die optischen Konstanten) auf die Meßwerte aus, sondern auch die bei dünnen Schichten so schwierige Definition der Schichtgrenzen.

Die Bestimmung der optischen Konstanten dünner Schichten stößt ebenfalls auf Schwierigkeiten, die sich, je nach der Art des angewandten Meßverfahrens, verschieden auswirken. Vor allem fallen hierbei die Struktur und insbesondere die Oberflächeneigenschaften der Schichten ins Gewicht. Auch ein Vergleich der Ergebnisse WEISKIRCHNERS mit denen von BAHN und BÖTTGER über die Brechzahlabhängigkeit von der Dicke des Häutchens zeigt, welchen Einfluß das angewandte Verfahren auf die Ergebnisse hat, denn die Autoren weisen ausdrücklich auf die Reproduzierbarkeit ihrer Meßwerte hin.

Da sich die von WEISKIRCHNER gemessenen Brechzahlwerte auf Natriumlicht beziehen, die von BAHN und BÖTTGER bestimmten Werte jedoch für die Quecksilberlinie  $436 \text{ m}\mu$  gelten, bleibt die Frage offen, wie die Brechzahl von der Wellenlänge abhängt. WEISKIRCHNER weist in seiner Arbeit darauf hin, daß die Immersionsmethode zur Bestimmung der Dispersion an Aluminiumoxydschichten zu ungenau ist. Er gibt aber trotzdem für den Wellenlängenbereich zwischen  $495 \text{ m}\mu$  und  $674 \text{ m}\mu$  eine mittlere Dispersion  $n_{495} - n_{674} = 0,002$  an.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurde zunächst die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration des Elektrolyten gemessen. Darauf wurde die Dispersion der Brechzahl an den in einer 3%igen Ammonzitratlösung hergestellten Aluminiumoxydschichten bestimmt.

## II. Herstellung der Häutchen

Die Herstellung der Häutchen erfolgte nach dem von STROHMAIER [9] angegebenen Verfahren. Man taucht dazu nacheinander alle vier Ränder einer  $10$  bis  $12 \text{ m}\mu$  starken Reinstaluminiumfolie\* etwa  $1 \text{ cm}$  tief

\* Die Folien verdanken wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Aluminiumwalzwerkes Pirkmühle (Oberpfalz).



in eine Ammonzitratlösung und oxydiert sie anodisch bei ungefähr 160 V und 0,3 A Anfangstrom (Oxydationsdauer 1 bis 2 min). Danach wird die Folie flach auf den Elektrolyten gelegt und die nicht behandelte mittlere Fläche bei der gewünschten Spannung einseitig oxydiert. Als Kathode dient ein Kohlestift oder ein Stück Aluminiumfolie. Nach einer Oxydationszeit von etwa 3 min sinkt die Stromstärke auf einen Restbetrag, der das Ende des Schichtwachstums [1] anzeigt. Die Folie wird anschließend auf einem säurefesten Rahmen befestigt und das nicht oxydierte Aluminium mit Salzsäure abgelöst. Die Konzentration des Elektrolyten wurde zwischen 0,1 und 10% verändert.

Während der Oxydation kommt es vor, daß sich das Aluminium auflöst oder unter Aufzischen vor allem an den Rändern der Folie verbrennt. Beides wird durch Verunreinigungen des Elektrolyten hervorgerufen. Da ständig geringste Verunreinigungen durch die Folien in den Elektrolyten verschleppt werden, kann oberhalb einer bestimmten, von der Konzentration des Elektrolyten abhängigen Spannung vor allem das Verbrennen des Aluminiums nicht ganz verhindert werden. So treten in einer 3%igen Ammonzitratlösung oberhalb von 200 V erst unmerklich und dann stärker werdend Verbrennungen auf, während in einer 10% igen Lösung schon oberhalb 140 V keine Oxydation mehr möglich ist.

Häufig werden die Häutchen, nachdem sie an der Luft getrocknet sind, fleckig. Diese Erscheinung kann durch öfteres Wechseln der Salzsäure und des destillierten Wassers verhindert werden.

### III. Meßverfahren

Die Dicken und Brechzahlen wurden nach dem von MÖNCH [7] angegebenen interferometrischen Verfahren mit Hilfe eines KÖSTERSSchen Doppelprismas bestimmt. In der gleichen Weise haben auch BAHN und BÖTTGER [2] ihre Messungen durchgeführt.

Zur Dickenbestimmung wird das Häutchen auf eine planparallele Glasplatte aufgebracht und im Vakuum mit langsam verdampfendem Wismut verspiegelt (s. Fig. 1b in [2]). In der Interferenzanordnung zeigt sich eine durch die Häutchendicke hervorgerufene von der eingestrahnten Wellenlänge abhängige Streifenverschiebung  $z_1$ , die photographisch festgehalten und mit Hilfe eines Mikroskopes auf  $1/100$  des Streifenabstandes bestimmt werden kann. Die Dicke  $d$  des Häutchens ergibt sich dann nach der Gleichung

$$d = z_1 \cdot \lambda / 2. \quad (1)$$

( $d$  Dicke des Häutchens,  $z_1$  relative Streifenverschiebung,  
 $\lambda$  Wellenlänge des Lichtes.)

Es wurde zunächst an mehreren Häutchen eine Dickenmessung mit verschiedenen Wellenlängen  $\lambda$  nach der Gl. (1) vorgenommen. Da sich

die für die einzelnen Häutchen mit verschiedenen Wellenlängen bestimmten Dickenwerte nur innerhalb der Fehlergrenzen voneinander unterscheiden, genügten Messungen mit einer Wellenlänge. Um den Fehler der Dickenbestimmung möglichst klein zu halten (s. Abschnitt IV, 2), wurde die Linie  $436\text{ m}\mu$  der Quecksilberlampe größeren Wellenlängen vorgezogen. (Mit noch kleinerer Wellenlänge zu arbeiten, ist schwierig, da die Streifen mit bloßem Auge nur noch schwach oder nicht mehr erkennbar sind.)

Bei der Brechzahlbestimmung wird das auf einem Rahmen aufgespannte Häutchen senkrecht zum Strahlengang zwischen das KÖSTERSche Doppelpisma und die glattverspiegelte planparallele Glasplatte gebracht und die optische Weglängendifferenz des Häutchens gegen Luft gemessen. Durch Kombination dieser optischen Weglängenmessung mit der vorher erfolgten Dickenbestimmung eines bei gleicher Oxydationsspannung hergestellten Häutchens erhält man die Brechzahl (s. Fig. 1 a in [2]).

## IV. Dickenbestimmung

### 1. Ergebnisse zur Dickenbestimmung

Die Ergebnisse, die an den in einer 0,1 und in einer 0,5 %igen Lösung hergestellten Häutchen erhalten werden konnten, sind in Fig. 1, Kurve A graphisch dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Häutchendicke und Oxydationsspannung ist bei den mit diesen Lösungen gewonnenen Häutchen von 0 bis 200 V Oxydationsspannung streng linear und der Dickenanstieg  $\Delta d/\Delta V$  beträgt  $1,65\text{ m}\mu/\text{V}$ .

Die in einer 1,5 %igen Lösung hergestellten Häutchen zeigen den aus der Kurve B der Fig. 1 ersichtlichen Zusammenhang zwischen Oxydationsspannung und Dicke. Der Dickenzuwachs  $\Delta d/\Delta V$  ist nur noch bis zur Oxydationsspannung 130 V konstant. Er sinkt oberhalb 130 V mit wachsender Spannung stetig ab und fällt zwischen 190 und 200 V auf einen Wert von etwa  $1,6\text{ m}\mu/\text{V}$ .

Bei den in einer 2- und 3 %igen Lösung formierten Schichten steigt die Schichtdicke bis zur Oxydationsspannung 100 V linear an. Aus Kurve C der Fig. 1 ist ersichtlich, daß hier der Dickenanstieg zwischen 0 und 100 V  $1,65\text{ m}\mu/\text{V}$  beträgt, dann aber mit wachsender Spannung stetig abfällt. Bei der Oxydationsspannung 200 V beträgt  $\Delta d/\Delta V$  nur noch etwa  $1,2\text{ m}\mu/\text{V}$ .

Für die in einer 10 %igen Lösung hergestellten Schichten ist der Dickenzuwachs bis zur Oxydationsspannung 140 V gleich dem, der für die in einer 2- bzw. 3 %igen Lösung erzeugten Häutchen gefunden wurde.

## 2. Fehlerbetrachtung zur Dickenbestimmung

Aus Gl. (1) läßt sich zur Fehlerabschätzung der Ausdruck gewinnen

$$\Delta d = \sqrt{(\Delta z_1 \lambda / 2)^2 + (z_1 \Delta \lambda / 2)^2}. \quad (2)$$

( $\Delta d$  Mittlerer Fehler der Dicke  $d$ ;  $\Delta z_1$  mittlerer Fehler der relativen Streifenverschiebung  $z_1$ ;  $2 \Delta \lambda$  Linienbreite der Wellenlänge  $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ .)

Da die Linienbreite  $2 \Delta \lambda$  lediglich eine Verwaschung der Interferenzstreifen hervorruft, was jedoch durch die angewandte Aufnahme- und

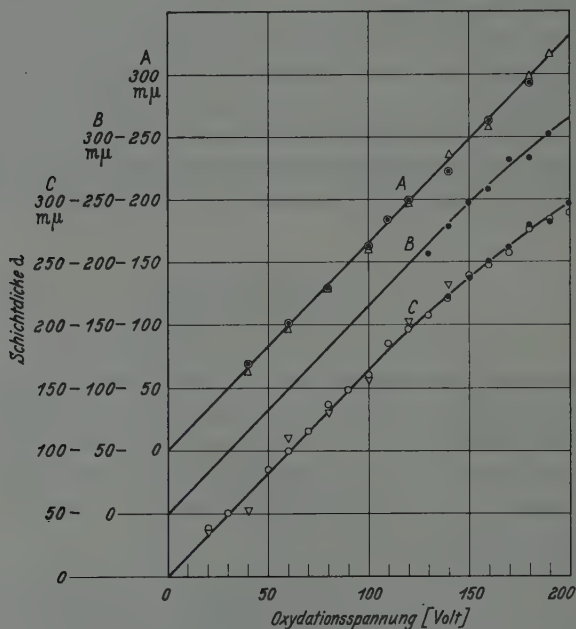


Fig. 1. Zusammenhang zwischen der Dicke  $d$  von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Häutchen und der Oxydationsspannung (Formierungsspannung) für verschiedene Ammonizitratkonzentrationen. (Zur besseren Übersicht sind drei Ordinatenachsen gezeichnet worden mit jeweils nach unten verschobenem Nullpunkt.) Kurve A: 0,1 und 0,5%ige Lösung [Meßpunkte: (●) 0,1%, (△) 0,5%]; Kurve B: 1,5%ige Lösung (●); Kurve C: 2%ige (●), 3%ige (○) und 40%ige (▽) Lösung

Entwicklungstechnik [12] nicht in Erscheinung trat, und da das Intensitätsmaximum der Linie  $436 \text{ m}\mu$  mit genügender Genauigkeit festliegt, kann das zweite Glied unter der Wurzel vernachlässigt werden. Messungen mit einer Niederdrucklampe (vgl. Abschnitt V, 1), bei der die Linienbreite  $436 \text{ m}\mu$  nur einen Bruchteil gegenüber der gleichen von der Höchstdrucklampe ausgestrahlten beträgt, ergaben die gleichen Werte wie bei der Höchstdrucklampe. Auch aus diesem Grunde kann das Glied mit  $\Delta \lambda$  vernachlässigt werden. Man erhält somit statt der Gl. (2) den Ausdruck:

$$\Delta d = \Delta z_1 \cdot \lambda / 2. \quad (3)$$

Zur Bestimmung der relativen Streifenverschiebung wurden 12 bis 15 Einzelausmessungen der Streifenversetzung bei jeder Aufnahme vorgenommen. Aus diesen Einzelausmessungen ergab sich der mittlere Fehler  $\Delta z_1$  der relativen Streifenverschiebung nach dem GAUSSSchen Ausgleichsprinzip (Methode der kleinsten Quadrate) für alle Dicken kleiner als 0,003. Damit würde sich ein  $\Delta d$  von  $0,003 \cdot 218 \text{ m}\mu \approx 6,5 \text{ \AA}$  ergeben. Hierzu kommt aber noch ein wesentlich größerer Fehler, der durch die Ungenauigkeiten des Voltmeters bzw. durch unkontrollierbare kurzzeitige Spannungsschwankungen der als Energiequelle dienenden Batterie hervorgerufen wird. Setzt man diesen Fehler maximal mit  $\pm 2 \text{ V}$  an, so ergibt sich, wie man aus den Kurven der Fig. 1 ersieht, ein zusätzlicher Fehler von etwa  $\pm 3 \text{ m}\mu$ . Dadurch kann auch die Abweichung einiger Meßpunkte von der Kurve erklärt werden. Die graphische Mittelung jedoch gestattet, für die aus den Kurven der Fig. 1 abgelesenen Werte einen Fehler von  $\pm 2 \text{ m}\mu$  anzugeben.

### 3. Diskussion der Dicken-Meßergebnisse

BAHN und BÖTTGER fanden für die in einer 3%igen Ammonzitratlösung hergestellten Schichten den gleichen Zusammenhang zwischen Oxydationsspannung und Schichtdicke, wie er in Fig. 1 durch die Kurve C wiedergegeben wird. Ihre Messungen konnten somit bestätigt werden.

Die Krümmung der Kurve C in Fig. 1 versuchten BAHN und BÖTTGER damit zu erklären, daß infolge der mit höheren Spannungen größer werdenden Porigkeit der Häutchen eine stärkere Auflösung der Schicht durch den Elektrolyten stattfindet. In den Kurven A und B der Fig. 1 könnte eine Bestätigung dieser Annahme gesehen werden. Die Krümmung der Kurve wird mit schwächer werdendem Elektrolyten immer geringer und geht bei Konzentrationen unterhalb 1,0% in eine Gerade über.

Es bleibt nur zu bedenken, daß bei der Oxydation in einer 10%igen Lösung die Dickenwerte bis zur Formierungsspannung 140 V auch nicht anders liegen als die in einer 3%igen Lösung erhaltenen Werte. Für die Änderung der Dickenzunahme bei höheren Spannungen kann deshalb nicht allein die mit größer werdender Spannung wachsende Porigkeit der Häutchen und eine hierdurch bedingte verstärkte Auflösung der Schicht durch den Elektrolyten verantwortlich gemacht werden.

Der für die 3%ige Lösung gefundene Zusammenhang zwischen Oxydationsspannung und Dicke stimmt nicht überein mit dem, der hierfür von WALKENHORST angegeben wird. Das könnte durch die Art des angewandten Meßverfahrens bedingt sein. WALKENHORST

bestimmte die Dicke der Häutchen nach der Wägemethode und setzte für die Dichte des Schichtmaterials den von BILTZ [4] und Mitarbeitern gefundenen Wert  $3,42 \text{ g/cm}^3$  ein. Diese Dichte bezieht sich aber auf feinkristallin vorliegendes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und nicht auf die Dichte poröser  $\gamma$ -Oxydschichten. Da für die Porosität die von einigen Autoren [6] \* angegebenen Werte je nach der Art des Elektrolyten zwischen 8 und 30% schwanken, könnten sich hierdurch schon gewisse Unterschiede zwischen den nach der Wägemethode und den interferometrisch bestimmten Dicken ergeben.

Die vorher von den Folien nicht abgeätzte natürliche Luftoxydschicht hat anscheinend keinen Einfluß auf die vorliegend beschriebenen Messungen, denn die Extrapolation der Kurven *A*, *B* und *C* der Fig. 1 auf die Spannung 0 V führt durch den Koordinatenursprung. Nach Messungen von NAGASE [8] soll die Dicke der natürlichen Luftoxydschicht etwa 5 m $\mu$  betragen und bei der Darstellung der Dickenabhängigkeit von der Oxydationsspannung berücksichtigt werden. Obwohl bei der Dickenbestimmung mit dem KÖSTERSSchen Doppelprisma nur mit einem Fehler von  $\pm 2 \text{ m}\mu$  gerechnet zu werden braucht, war es nicht möglich, einen Einfluß der natürlichen Luftoxydschicht nachzuweisen. Das ist auch verständlich, denn nach den Untersuchungen von WEISKIRCHNER stellt sich die Schichtdicke so ein, wie sie von der Erzeugungsspannung vorgegeben wird. Auch nach der Wachstumstheorie von BAUMANN [3] dürfte die natürliche Oxydschicht keinen Einfluß auf die Dicke der Schicht haben, denn eine davon befreite Folie bildet beim Einbringen in den Elektrolyten sofort wieder eine dünne Oxydschicht, die dann bei Beginn der Formierung punktförmig durchschlagen wird. Bei Beginn des Oxydationsprozesses ist also immer eine dünne Oxydschicht vorhanden und es ist gleichgültig, ob diese Schicht durch eine Oxydation an der Luft oder im Elektrolyten hervorgerufen wird.

## V. Brechzahlbestimmung

### 1. Ergebnisse der Brechzahlbestimmung

Die Brechzahlbestimmung erfolgte an Häutchen, die in einer 3%igen Ammonzitratlösung mit Oxydationsspannungen zwischen 40 und 200 V hergestellt wurden. Die photographische Registrierung der Interferenzstreifen und die Auswertung der Aufnahmen geschah in der gleichen Weise wie bei der Dickenbestimmung. Damit das Häutchen nur senkrecht durchstrahlt wird, ist streng paralleles Licht erforderlich.

Bei Verwendung einer Quecksilberhöchstdrucklampe mit punktförmigem Brennpunkt genügt zur Parallelrichtung des Lichtes eine

\* Siehe auch [5] und [3].



Sammellinse. Bei der Verwendung von Spektrallampen (Niederdrucklampen) wurde das ausgestrahlte Licht zunächst gebündelt auf eine Lochblende (1 mm  $\varnothing$ ) geworfen und dann parallel gerichtet. Das monochromatische Licht konnte durch Vorsetzen entsprechender Filter hergestellt werden.

Die zur Brechzahlbestimmung benutzten Wellenlängen sind mit ihren zugehörigen Lichtquellen und den verwendeten Monochromatfiltern\* in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. *Lichtquellen und Filter zur Brechzahlbestimmung für verschiedene Wellenlängen*

Wellenlänge [m $\mu$ ]	Lichtquelle**	Filter
366	Hg-Höchstdrucklampe (HBO, 107/36)	Schott UG 2 (2 mm) + BG 12 (2 mm)
405	Hg-Höchstdrucklampe (HBO, 107/36)	Zeiss D
436	Hg-Höchstdrucklampe (HBO, 107/36)	Schott BG 4 (2 mm) + GG 3 (3 mm)
436	Hg-Spektrallampe (BGW, HQE 50)	Schott BG 4 (2 mm) + GG 3 (3 mm)
447	He-Lampe	Monochromator
468/80	Cd-Spektrallampe (BGW, CD E 14)	Schott BG 25 (2 mm) + GG 5 (2 mm)
508	Cd-Spektrallampe (BGW, CD E 14)	Schott GG 14 (2 mm) + VG 3 (1 mm)
546	Hg-Höchstdrucklampe (HBO, 107/36)	Schott OG 1 (1 mm) + BG 11 (5 mm)
579	Hg-Höchstdrucklampe (HBO, 107/36)	Schott OG 2 (2 mm) + VG 3 (1 mm)
644	Cd-Spektrallampe (BGW, CD E 14)	Schott RG 1 (2 mm)

Die für diese Wellenlängen durch Häutchen verschiedener Dicke im Streifensystem hervorgerufenen relativen Streifenversetzungen  $z_2$  sind in den Fig. 2 und 3 für jede Wellenlänge\*\*\* als Meßwerte in Abhängigkeit von der Schichtdicke (Oxydationsspannung) eingetragen.

\* Die Linien 468 und 480 m $\mu$  der Kadmiumpulpe konnten mit den vorhandenen Filtern nicht mehr getrennt werden. Es wurde der Mittelwert beider Größen in Formel (4) zur Berechnung der Brechzahl eingesetzt.

\*\* Abkürzungen für Lieferfirmen. HBO: VEB Werk für Fernmeldewesen „HF“, Berlin-Oberschöneweide, Ostendstr. 1–5; BGW: VEB Berliner Glühlampenwerk, Berlin O 17, Warschauer Platz 9–10.

\*\*\* Die für die Linie 468/80 m $\mu$  der Kadmiumpulpe gemessenen Werte ergeben ebenfalls die Kurve C (447 m $\mu$ ) in Fig. 3. Sie wurden der besseren Übersicht wegen nicht mit eingezeichnet.

Die Berechnung der Brechzahl erfolgte nach der Gl. (4) durch Einsetzen der gemittelten  $d$ - und  $z_2$ -Werte aus Fig. 1, Kurve C

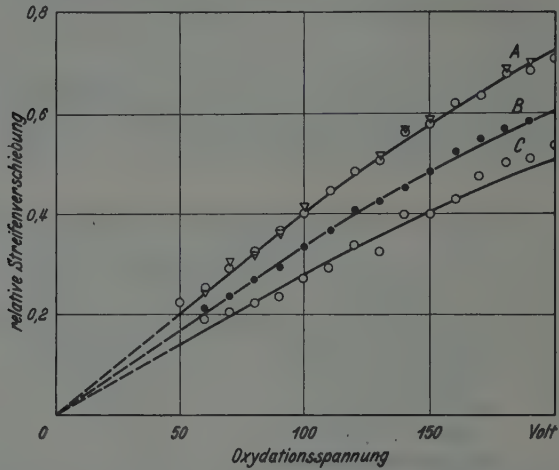


Fig. 2. Relative Streifenverschiebungen  $z_2$  für verschiedene Wellenlängen  $\lambda$  in Abhängigkeit von der Oxydationsspannung. (Kurve A:  $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ , Meßwerte für die Hg-Höchstspannungslampe (o), Meßwerte für die Hg-Spektrallampe ( $\nabla$ ); Kurve B:  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ ; Kurve C:  $\lambda = 644 \text{ m}\mu$ )

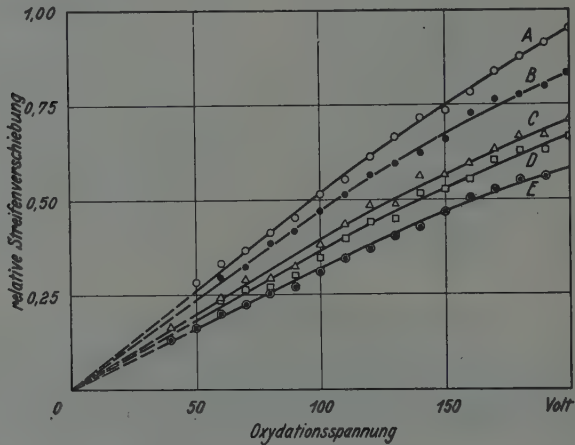


Fig. 3. Relative Streifenverschiebungen  $z_2$  für verschiedene Wellenlängen  $\lambda$  in Abhängigkeit von der Oxydationsspannung. (Kurve A:  $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ ; Kurve B:  $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ ; Kurve C:  $\lambda = 447 \text{ m}\mu$ ; Kurve D:  $\lambda = 508 \text{ m}\mu$ ; Kurve E:  $\lambda = 579 \text{ m}\mu$ )

und Fig. 2 bzw. 3

$$(n - 1) d = z_2 \cdot \lambda / 2 \quad (4)$$

( $n$  Brechzahl,  $d$  Dicke des Häutchens,  $z_2$  relative Streifenverschiebung beim Durchlichtverfahren).

Die in dieser Weise erhaltenen Brechzahlen\* sind unabhängig von der Dicke und schwanken nur innerhalb der Fehlergrenzen, wie es Fig. 4 verdeutlicht.

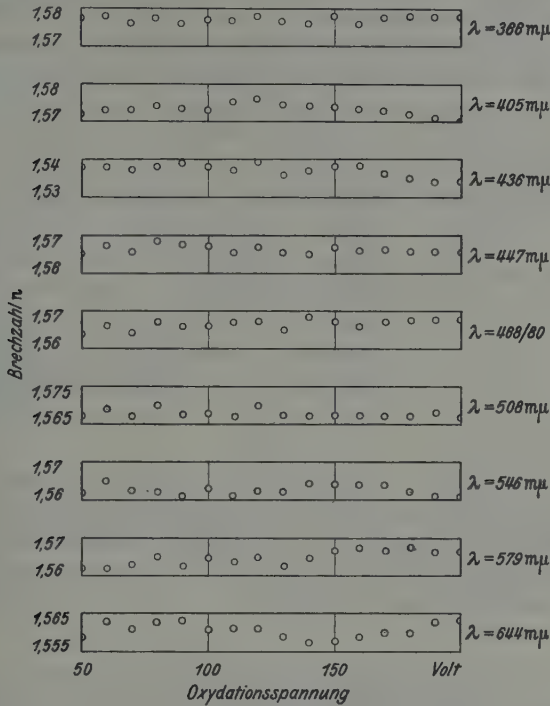


Fig. 4. Brechzahl  $n$  für verschiedene Wellenlängen als Funktion der Dicke (Oxydationsspannung)

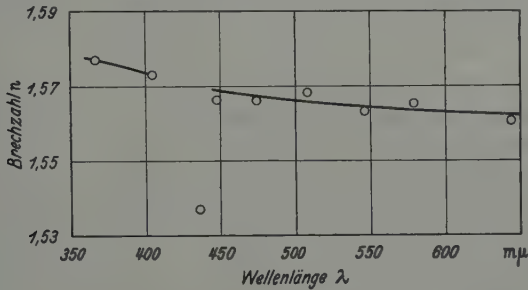


Fig. 5. Dispersion der Brechzahl dünner Aluminiumoxydhäutchen

Der für jede Wellenlänge aus Fig. 4 bestimmte Mittelwert der Brechzahlen ist in Tabelle 2 angegeben und in Fig. 5 ist die daraus erhaltene Dispersionskurve dargestellt. Die für die Quecksilberlinie

\* Die optische Weglängendifferenz  $(n - 1)d$  für die Heliumlinie 447 m $\mu$  wurde mit dem Zeiss-Interferenzkomparator bestimmt.

436 m $\mu$  gefundene Anomalie der Brechzahl kann nicht durch eine Fehlmessung hervorgerufen sein. Einerseits fanden bereits Vorgänger [2] für diese Linie die gleiche Brechzahl  $1,537 \pm 0,005$  und zum anderen wurde neben einer Bestimmung mit der Quecksilberhöchstdrucklampe (in der Kurve A in Fig. 2 sind die hierzu gehörenden Werte durch o-o-o markiert) noch eine Brechzahlbestimmung mit einer Quecksilber-

Tabelle 2. Mittelwert der Brechzahlen für verschiedene Wellenlängen

Wellenlänge [m $\mu$ ]	Brechzahl $\pm 0,005$
366	1,577
405	1,573
436	1,537
447	1,566
468/80	1,566
508	1,568
546	1,563
579	1,565
644	1,560

niederdrucklampe als Lichtquelle (die hierzu gehörenden Werte sind in Kurve A, Fig. 2 durch  $\nabla$ - $\nabla$ - $\nabla$  markiert) vorgenommen. Die mit der Niederdrucklampe gemessenen relativen Streifenverschiebungen stimmen mit denen überein, die bei Verwendung der Höchstdrucklampe erhalten wurden. Die Anomalie der Brechzahl für die Linie 436 m $\mu$  kann also nicht durch eine mögliche Verschiebung des Intensitätsmaximums dieser Linie bei der Höchstdrucklampe hervorgerufen sein.

Häutchen, die drei Monate gelagert waren, zeigten keine Änderung ihrer Brecheigenschaften. Auch die in den verschieden konzentrierten Lösungen hergestellten Schichten hatten die gleiche Brechzahl wie die in der 3%igen Lösung erzeugten Häutchen.

## 2. Fehlerbetrachtung zur Brechzahlbestimmung

Nach dem GAUSSschen Fehlerfortpflanzungsgesetz ist der mittlere Fehler des Funktionswertes der Gl. (4) gegeben durch den Ausdruck:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2d} \sqrt{(\Delta z_2)^2 + \left(\frac{z_2}{d} \Delta d\right)^2}. \quad (5)$$

( $\Delta n$  mittlerer Fehler der Brechzahl  $n$ ;  $\Delta z_2$  mittlerer Fehler der relativen Streifenverschiebung  $z_2$ ;  $\Delta d$  mittlerer Fehler der Dicke  $d$  des Häutchens.)

Das in Gl. (5) fehlende Glied mit  $\Delta \lambda$  unter der Wurzel konnte auf Grund der in Abschnitt IV, 2 angeführten Überlegungen und der experimentellen Ergebnisse des Abschnittes V, 1 vernachlässigt werden.

Der mittlere Fehler  $\Delta z_2$  der relativen Streifenverschiebung ergab sich nach der GAUSSschen Methode der kleinsten Quadrate für alle untersuchten Häutchen kleiner als 0,003. Nach Abschnitt IV, 2 ist  $\Delta d = \pm 2 \text{ m}\mu$ . Das Verhältnis  $z_2^2/d^2$  ist für alle Dicken konstant, hängt nur von der Wellenlänge des Lichtes ab und ergab sich aus den Kurven der Fig. 1 (Kurve C), 2 und 3. Somit ist  $\Delta n$  bei gegebener Wellenlänge nur von der Dicke des Häutchens abhängig. In Tabelle 3 sind die

errechneten Fehler für einige Wellenlängen und Dicken angegeben. Ein Vergleich mit der Fig. 4 zeigt aber, daß die Fehler für sämtliche Dicken kleiner sind. Die Abweichungen der Brechzahlen von ihrem Mittelwert sind z.B. bei den 50 V-Häutchen nicht größer, als bei den 200 V-Häutchen. Die Mittelungen bei der Ausmessung der Streifenverschiebungen und bei der graphischen Darstellung (Fig. 2 und 3) verringerten den Fehler wesentlich. Außerdem wurden die für jedes

Tabelle 3. *Berechnete Fehler  $\Delta n$  der Brechzahlen  $n$  für verschiedene Dicken  $d$  (Angabe in Oxydationsspannung  $U_0$ ) und Wellenlängen  $\lambda$*

Wellenlänge [m $\mu$ ]	$\Delta n$		
	$U_0 = 50$ V	$U_0 = 120$ V	$U_0 = 200$ V
366	0,0152	0,0066	0,0043
436	0,0150	0,0065	0,0042
508	0,0163	0,0071	0,0046
579	0,0169	0,0073	0,0048
644	0,0176	0,0076	0,0049

Häutchen bei den einzelnen Wellenlängen bestimmten Brechzahlen (s. Fig. 4) gemittelt und die hierdurch erhaltenen mittleren Brechzahlen in Tabelle 2 angegeben.  $\Delta n$  kann deshalb für die in Tabelle 2 aufgeführten Mittelwerte der Brechzahlen kleiner als  $\pm 0,005$  angenommen werden.

### 3. Diskussion der Brechzahl-Meßergebnisse

Die Kurven in Fig. 2 und 3 zeigen die gleiche Krümmung wie die Kurve C in Fig. 1. Hieraus darf gefolgert werden, daß diese Krümmung durch einen bei Spannungen oberhalb 100 V abnehmenden Dickenzuwachs bedingt ist, denn bei der Messung der optischen Weglängendifferenz  $(n-1) \cdot d$  fällt das Bedampfen und Aufbringen des Häutchens auf eine Glasplatte fort. Allerdings berücksichtigt die zur Berechnung der Brechzahl verwendete Formel (4) nicht die bei der Durchstrahlung im Innern des Häutchens auftretenden Vielfachreflexionen. Ihren Einfluß hat BAHN [1] untersucht. Er leitete hierzu die Gl. (6) her, die den Einfluß der Vielfachreflexionen auf die relative Streifenverschiebung  $z_2$  berücksichtigt.

$$z_2 = \frac{1}{2\pi} \arctg \left[ \frac{\sin \delta_1 - r_1 r_2 \sin \delta_2}{\cos \delta_1 - r_1 r_2 \cos \delta_2} \right] \quad (6)$$

Hierin bedeuten:  $z_2$  die relative Streifenverschiebung beim Durchstrahlungsverfahren,  $\delta_{1,2}$  die nach ein- bzw. zweimaliger Reflexion an den Grenzflächen des Häutchens auftretenden Phasenverschiebungen, gegeben



durch die Beziehung:  $\delta_m = \frac{2\pi d}{\lambda/2} (mn - 1)$  ( $d$  Dicke des Häutchens,  $\lambda$  Wellenlänge des Lichtes,  $n$  Brechzahl des Häutchens,  $m = 1, 2, 3 \dots$ ), außerdem sind  $r_1 = \frac{n-1}{n+1}$  und  $r_2 = \frac{1-n}{1+n}$  die FRESNELSchen Reflexionskoeffizienten an den Grenzflächen des Häutchens bei senkrechtem Lichteinfall.

Da sich aus Gl. (6) die Brechzahl schlecht eliminieren läßt, mußte zu ihrer Bestimmung auf die Gl. (4) zurückgegangen werden. Vergleicht man in Fig. 2 und 3 die Meßwerte der einzelnen Kurven, so ist zu sehen,

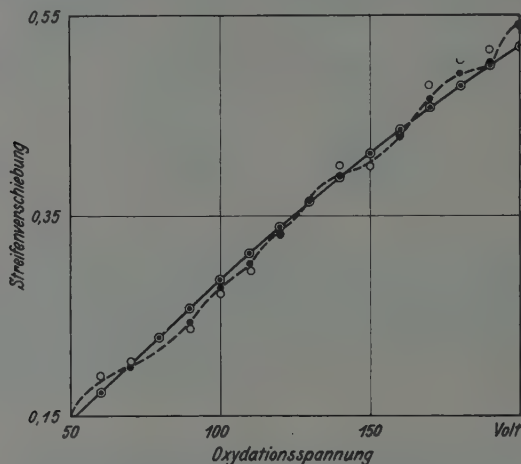


Fig. 6. Berechnete Streifenverschiebungen  $z_2$  als Funktion der Erzeugungsspannung. (● berechnete Werte mit Berücksichtigung der Vielfachreflexionen, ⊙: berechnete Werte ohne Berücksichtigung der Vielfachreflexionen, ○ gemessene Werte)

daß ihre Streuung bei der Wellenlänge  $\lambda = 644 \text{ m}\mu$  am größten ist. Für diese Wellenlänge sind die relativen Streifenverschiebungen für verschiedene Dicken einmal nach Formel (4) und zum anderen nach der Gl. (6) berechnet und graphisch dargestellt worden. Hierzu wurde die nach Gl. (4) bestimmte Brechzahl in Gl. (6) verwendet und die Reflexionskoeffizienten  $r_1 = -r_2$  gesetzt unter Vernachlässigung der Verschiedenheit der Grenzflächen des Häutchens. In Fig. 6 ist die nach Gl. (4) berechnete Kurve eingezeichnet, um die sich die nach Gl. (6) berechnete (gestrichelte) Kurve herumschlingelt. Zum Vergleich sind noch die gemessenen  $z_2$ -Werte eingezeichnet worden.

Die gute Übereinstimmung der nach Gl. (6) berechneten und der gemessenen  $z_2$ -Werte bis zu einer Dicke von 160 V zeigt, daß im Innern des Häutchens Vielfachreflexionen auftreten, und daß diese durch die graphische Mittelung genügend Berücksichtigung finden. Oberhalb

von 160 V sind die beiden Grenzflächen des Häutchens anscheinend derart verschieden, daß eine Gleichsetzung ihrer Reflexionskoeffizienten nicht mehr statthaft ist.

Auffallend ist in Fig. 5 die Anomalität der Brechzahl für die Linie 436 m $\mu$  der Quecksilberlampe. Daß hier keine Fehlmessung vorliegen kann, wurde bereits im Abschnitt V,1 festgestellt. Da die den Häutchen eigene Form-Doppelbrechung\* sich bei senkrechter Durchstrahlung fast gar nicht bemerkbar macht, muß angenommen werden, daß in einem Bereich um 436 m $\mu$  eine verstärkte Absorption stattfindet.

## VI. Zusammenfassung

Die Aluminiumoxydhäutchen wurden nach dem Verfahren von STROHMAIER hergestellt und interferometrisch die Dicke und Brechzahl bestimmt.

Die Dicke der in einer 0,1 bis 0,5%igen Ammonzitratlösung hergestellten Häutchen steigt linear mit der angelegten Oxydationsspannung an. Der Dickenzuwachs beträgt 1,65 m $\mu$ /V. In einer 1,5%igen Lösung bleibt der Dickenzuwachs  $\Delta d/\Delta V$  nur bis zu der Oxydationsspannung 130 V konstant von der Größe 1,65 m $\mu$ /V. Oberhalb 130 V sinkt  $\Delta d/\Delta V$  mit wachsender Spannung stetig ab und fällt zwischen 190 und 200 V auf 1,6 m $\mu$ /V. In der 2%igen Lösung beträgt der Dickenzuwachs bis zur Oxydationsspannung 100 V 1,65 m $\mu$ /V. Mit wachsender Spannung wird der Dickenzuwachs kleiner und fällt bei 200 V auf etwa 1,2 m $\mu$ /V.

Die in einer 3- und 10%igen Lösung hergestellten Häutchen zeigen die gleiche Dickenabhängigkeit wie die in einer 2%igen Lösung erzeugten Schichten.

Für die in einer 3%igen Lösung hergestellten Schichten wurden durch Kombination je einer interferometrischen Messung der Dicke  $d$  und der optischen Weglängendifferenz  $(n-1)d$  die Brechzahlen bestimmt.

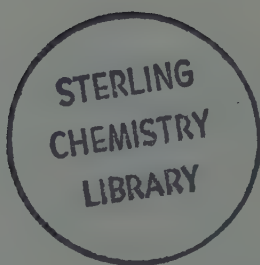
Die Werte sind unabhängig von der Schichtdicke für alle verwendeten Wellenlängen. Die Brechzahl  $n$  fällt im Gebiet zwischen 360 und 650 m $\mu$  mit steigender Wellenlänge von 1,577 auf 1,560. Im Bereich um 436 m $\mu$  wurde eine Anomalie der Brechzahl festgestellt, die durch eine verstärkte Absorption in diesem Bereich hervorgerufen sein könnte. Für die Linie 436 m $\mu$  konnte die bereits früher gefundene Brechzahl  $n=1,537$  bestätigt werden.

\* Die von GAUGLER [5] an Aluminiumoxydschichten gefundene Doppelbrechung konnte bestätigt werden. Es wurde ein Häutchen zwischen zwei zueinander gekreuzte Polarisatoren gehalten und die Aufhellung des Gesichtsfeldes bei einer Verdrehung des Häutchens zum Strahlengang beobachtet. Bei senkrechter Stellung des Häutchens zum Strahlengang blieb das Gesichtsfeld dunkel, während mit zunehmender Verdrehung auch eine wachsende Aufhellung des Gesichtsfeldes erfolgte.

Herrn Prof. Dr. G. C. MÖNCH sei für die Anregung zu dieser Arbeit und für das fördernde Interesse, welches er ihr zuteil werden ließ, gedankt. Des weiteren gebührt Herrn Dr. O. BÖTTGER für die vielen Anregungen und Hinweise bei der Durchführung der Untersuchungen herzlichster Dank.

### Literatur

- [1] BAHN, R.: Dipl.-Arb. Halle 1953. — [2] BAHN, R., u. O. BÖTTGER: Z. Physik **135**, 376 (1953). — [3] BAUMANN, W.: Z. Physik **111**, 708 (1938). — [4] BILTZ, W., A. LEMKE u. K. MEISEL: Z. anorg. allg. Chem. **186**, 373 (1930). — [5] GAUGLER, A.: Diss. Bern 1948. — [6] GÜNTHERSCHULZE, A.: Z. Physik **73**, 580 (1932); **107**, 633 (1937). — [7] MÖNCH, G. C.: Optik **8**, 550 (1951). — [8] NAGASE, K.: Mem. Inst. Sci. a. Industr. Res., Osaka Univ. **10**, 66 (1952). — [9] STROHMAIER, K.: Z. Naturforsch. **6a**, 508 (1951). — [10] WALKENHORST, W.: Naturwiss. **34**, 373 (1947). — [11] WEISKIRCHNER, W.: Z. Naturforsch. **6a**, 509 (1951). — [12] ZORLL, U.: Optik **9**, 449 (1952).



Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a.M.

## Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge

### IV. Vakuumspektrometer. $\text{H}_2\text{S}$ - und $\text{NH}_3$ -Rotationspektren \*

Von

LUDWIG GENZEL

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. November 1955)

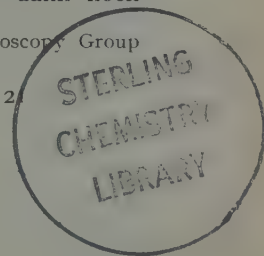
An Hand des Einflusses der Evakuierung des in einer vorangehenden Arbeit [10], [11] beschriebenen Spektrometers auf die  $\text{H}_2\text{O}$ -Rotationspektren im langwelligen Ultrarot wird experimentell verifiziert, daß der Hg-Hochdruckbogen dort eine rein kontinuierliche Emission aufweist. Es werden erweiterte Messungen am  $\text{H}_2\text{S}$ -Rotationspektrum zwischen 80 und 1000  $\mu$  mitgeteilt. Die aus dem Mikrowellengebiet bekannte Druckabhängigkeit der Inversionsfrequenz des  $\text{NH}_3$  wird an der Aufspaltung der  $\text{NH}_3$ -Rotationslinien festgestellt.

#### 1. Vakuumanlage

Wie schon die ersten Messungen im langwelligen Ultrarot von RUBENS [18] nahelegten und wie durch später folgende Untersuchungen insbesondere von RANDALL und Mitarbeitern [17], von DAHLKE [9] und neuerdings von OETJEN [16] sowie von McCUBBIN und SINTON [6], [7] klargestellt wurde, verursacht das Rotationspektrum des  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfes der Luft im Bereich von 20 bis 600  $\mu$  sehr ausgeprägte Absorptionsstellen, die in gewissen Gebieten die Untersuchung an anderen Substanzen erschweren, wenn nicht gar unmöglich machen. Es zeigt sich, daß eine Trocknung der Luft durch  $\text{P}_2\text{O}_5$  zwar die Lage etwas bessert, jedoch die Absorptionslinien nicht vollständig beseitigen kann.

Das Evakuieren der Luft längs des Strahlenganges des Spektrometers etwa mit Hilfe einer rotierenden Ölpumpe, wie es von RANDALL [17] und OETJEN [16] bereits ausgeführt wurde, scheint daher eine Mindestmaßnahme zu sein. Denn wie weiter unten ersichtlich wird, sind offenbar die Absorptionskoeffizienten in den Mitten einiger  $\text{H}_2\text{O}$ -Linien so groß, daß selbst Evakuieren bis auf 1 bis 0,1 Torr bei zusätzlicher Trocknung der Luft nicht vollständig ausreicht, diese Linien gänzlich zum Verschwinden zu bringen. Im allgemeinen sollte jedoch ein Vakuum von 0,1 Torr bei zusätzlicher Trocknung ausreichen; die dann noch

\* Teilweise vorgetragen auf dem „European Molecular Spectroscopy Group Meeting“ in Oxford, Juli 1955.



auftretenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Linien können sogar zur Wellenlängen-Eichkontrolle von Vorteil sein. Im Spektralgebiet oberhalb von  $600\mu$  Wellenlänge sind die noch vorhandenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Linien so schwach, daß ohne Evakuieren und ohne Trocknung auszukommen ist.

Die Konstruktion der vorliegenden Vakuumanlage wurde von folgenden Gesichtspunkten bestimmt: Es sollte ein Druck von 0,1 bis 0,01 Torr erreichbar sein; das Spektrometer sollte vollständig, d.h. unter Einschluß von Strahlenquelle und Empfänger, im Vakuum sein; Öffnen und Schließen der Vakuumanlage sollte ohne Bewegung der Optik ausführbar sein; die Anlage sollte es auch im evakuierten Zustand

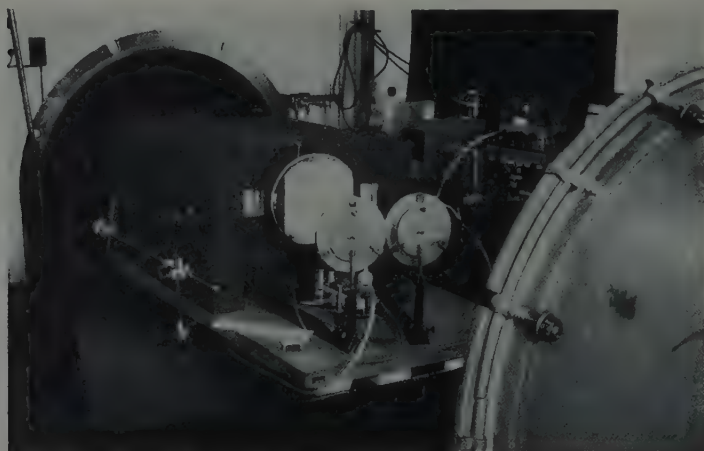


Fig. 1. Ansicht von Spektrometer und Vakuumkessel

gestatten, möglichst alle Bedienungshandgriffe wie Gitterdrehung, Spaltverstellung, Filterwechsel usw. von außen auszuführen. Die folgende Photographie (Fig. 1) zeigt unsere diesen Punkten gerecht werdende Vakuumkessel-Konstruktion.

Zum Evakuieren wird der auf Schienen fahrbare Kesselteil über den feststehenden Spektrometertisch geschoben, welcher einseitig freitragend am Dichtungsflansch des Kessels angeschweißt ist. An diesem Dichtungsflansch ist von außen zugeführt die Pumpleitung der rotierenden Ölpumpe\* sowie die verschiedenen mechanischen und elektrischen Durchführungen zur Bedienung des Gerätes. Lediglich zum Zünden der Hg-Lampe und zum Auswechseln der Gitter und Bolometer muß der Kessel geöffnet werden. Gasküvetten, die als Innendruckküvetten gebaut sein müssen, können über eine gesondert nach außen geführte

\* Typ S 50, E. Leybolds Nachf.



Vakuummleitung durch eine kleinere Pumpe evakuiert werden bzw. mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt werden. Hähne für diese Gasküvetten werden aus Dichtungsgründen nur außerhalb des Kessels am Anschluß für die Küvettschläuche angebracht.

Mit Hilfe der verwendeten Ölpumpe kann man bei einer Pumpzeit von etwa 45 min unter Zuhilfenahme von  $P_2O_5$  einen Druck von 0,01 Torr beim vollen Betrieb des Spektrometers erreichen. Nach Abschalten der Pumpe läßt sich der Druck im Kessel über Tage bei 0,1 bis 0,2 Torr halten.

## 2. Vakuum-Grundspektren

Obwohl die genannten Arbeiten über das langwellige Ultrarot kaum einen Zweifel mehr ließen, daß die stets auftretende Selektivstruktur

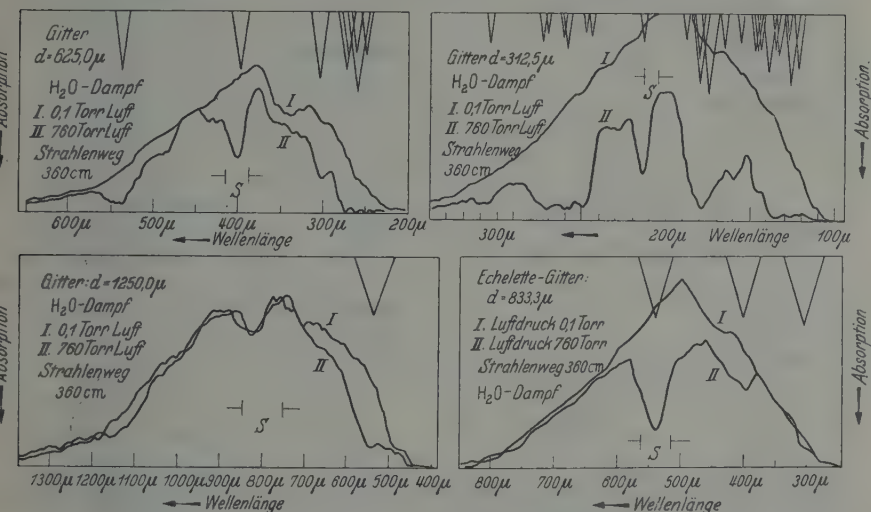


Fig. 2. Einfluß der Evakuierung auf die Gitter-Grundspektren. Bereich 100 bis 1300  $\mu$

der erhaltenen Grundspektren im wesentlichen durch die Absorption des Wasserdampfes der Luft und nicht etwa durch eine Struktur in der Emission der Hg-Lampe oder durch andere Einflüsse hervorgerufen wird, war es doch von Interesse, dies durch ein direktes Experiment zu verifizieren. Tatsächlich wird diese Vermutung praktisch vollständig bestätigt, wie die Wiedergabe der Grundspektren in Fig. 2 zeigt.

Dabei wurde für jedes der vier benutzten Gitter eine Registrierung mit Evakuierung der Luft und Trocknung gemacht sowie eine Registrierung in Zimmerluft. Die Dreiecke am oberen Rand der Spektren

veranschaulichen Lage und relative Intensität der stärksten zu erwartenden  $H_2O$ -Linien.

Eine Übersicht über alle bisher erhaltenen Vakuum-Grundspektren vermittelt die nächste Figur\*. Diese Spektren sind jeweils wie in Fig. 2 in 1. Ordnung mit den in der Figur angeführten Gittern aufgenommen worden. Die benutzten Zeitkonstanten der elektronischen

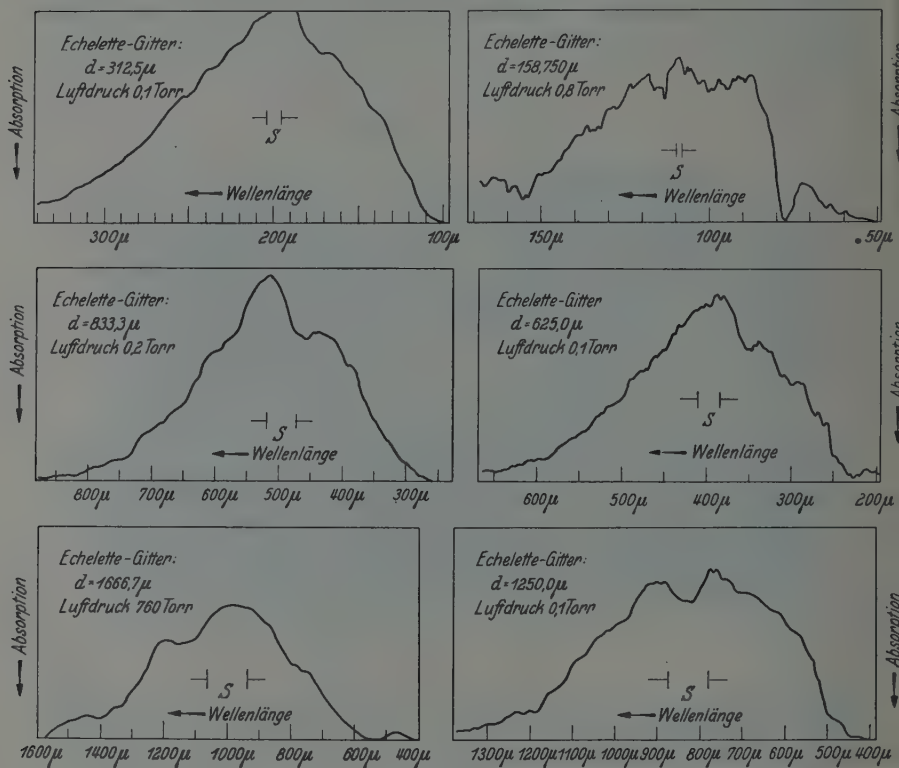


Fig. 3. Zusammenstellung der Vakuum-Grundspektren, Bereich 50 bis 1600  $\mu$

Empfangs- und Registrieranlage waren, in der Reihenfolge vom kurzwelligsten zum langwelligsten Spektrum 40 sec, 80 sec, 160 sec, 200 sec, 400 sec und nochmals 400 sec.

Der Intensitätsverlauf in diesen Spektren ist zu verstehen als Über-einanderlagerung von Gittercharakteristik [10], Filterdurchlässigkeit und Emissionsverlauf der Hg-Lampe. Aus der angenäherten Kenntnis der ersten Einflüsse läßt sich durch eine „Entzerrung“ der relative

\* Lediglich das Grundspektrum des 1667  $\mu$ -Gitters wurde bei Atmosphärendruck aufgenommen.

Emissionsverlauf der Hg-Lampe ermitteln. Eine Durchführung dieser Entzerrung ergab die Feststellung, daß oberhalb  $300\mu$  Wellenlänge von dem Bogen der Hg-Lampe (UV-Standard) eine Strahlung ausgesandt wird, die nahezu einem  $\lambda^{-4}$ -Gesetz gehorcht.

Die verbleibenden kleineren Vertiefungen in den Grundspektren der Fig. 3 dürften hervorgerufen sein durch Reste von  $H_2O$ -Linien sowie in erster Linie durch Filterselektivitäten. So ist insbesondere die relativ starke Absorptionsstelle bei  $78\mu$  sowie die Vertiefungen bei  $116\mu$ ,  $133\mu$  und  $155\mu$  durch kristallisiertem Quarz verursacht [8]. Die Vertiefungen bei etwa  $460\mu$  und  $840\mu$  müssen einer Selektivabsorption in der als Filter verwendeten Polyvinylchlorid-Platte (vgl. [10]) zugeschrieben werden. Eine gewisse Welligkeit im Verlauf der Grundspektren kann auch ihre Ursache in Mehrfach-Interferenzen an den benutzten Filterplatten haben. Genauere Untersuchungen darüber stehen allerdings noch aus. Das Grundspektrum des  $1667\mu$ -Gitters kann bis jetzt nur als ein vorläufiges Ergebnis angesehen werden, da es bisher noch nicht zur Aufnahme von Spektren irgendwelcher anderer Substanzen eingesetzt wurde.

Die Filterkombinationen in den Spektren der Fig. 2 und 3 sind die gleichen, wie in den vorangehenden Arbeiten. Lediglich für das  $1667\mu$ -Gitter ist die Filterkombination noch nicht angegeben worden. Sie bestand aus 2 mm Polyvinylchlorid, 2 mm Paraffin-Rußgemisch und aus der Vorzerlegung an einem  $1000\mu$ -Echelettegitter in 0. Ordnung. Die Durchlässigkeit von 1 mm-Schichten der benutzten Filter aus Polyvinylchlorid und Polyurethan (vgl. [10]) zeigt die Fig. 4 im Bereich von 300 bis  $1100\mu$ .

Die Genauigkeit dieser Messung beträgt etwa 10 bis 15% des jeweiligen Wertes. Es scheint fraglich, ob die bei diesen Proben auftretenden Selektivitäten besonders charakteristisch sind, wenn man die schlechte Definiertheit der Struktur der Hochpolymeren berücksichtigt und wenn man die Möglichkeit von Mehrfach-Interferenzen in Betracht zieht. Eine Entscheidung darüber kann erst getroffen werden, wenn mehr experimentelle Erfahrung vorliegt.

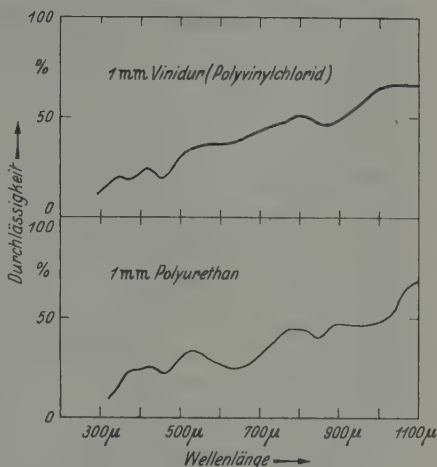


Fig. 4. Durchlässigkeit von Polyvinylchlorid und Polyurethan zwischen 300 und  $1100\mu$

### 3. H<sub>2</sub>S-Rotationsspektrum

Erste Ergebnisse über H<sub>2</sub>S zwischen 340 und 1000  $\mu$  wurden bereits in einer der vorangegangenen Arbeiten [11] mitgeteilt. Zu dieser Zeit konnte allerdings das Spektrometer noch nicht evakuiert werden, so daß auf das Gebiet unter 300  $\mu$  ganz verzichtet wurde. Die jetzt gewonnenen Messungen erstrecken sich von 80 bis 1000  $\mu$  unter Zuhilfenahme von fünf Gittern. Die nächste Figur (Fig. 5) zeigt die nunmehr

vorliegenden Ergebnisse zwischen 100 und 1000  $\mu$  Wellenlänge in einer prozentischen Darstellung.

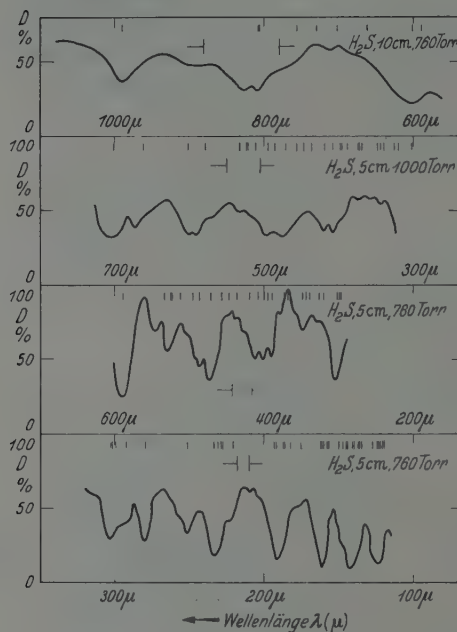


Fig. 5. H<sub>2</sub>S-Rotationsspektrum zwischen 100 und 1100  $\mu$ .

Einige Stellen des längerwelligen Gebietes weisen Störungen auf, die nichts mit H<sub>2</sub>S zu tun haben dürften. So bei etwa 900  $\mu$  und 825  $\mu$ . Mehrfache Wiederholungen der Registrierungen haben ergeben, daß die beiden langwelligsten Linien bei 807  $\mu$  und 993  $\mu$  sich innerhalb einer Genauigkeit von etwa 0,5% in der Wellenlängenmessung stets reproduziert haben.

Die Zuordnung der gefundenen Absorptionsstreifen zu H<sub>2</sub>S-Linien ließ sich wieder auf Grund des Termschemas von CRAWFORD und CROSS [5] in den meisten Fällen zwanglos

durchführen. Vielfach reichte jedoch die Auflösung nicht aus, um dicht beieinander liegende Linien zu trennen. Die folgende Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der H<sub>2</sub>S-Übergänge  $J_\tau \rightarrow J'_\tau$  zwischen 80  $\mu$  und 1000  $\mu$ , wie man sie aus dem Termschema auf Grund der Auswahlregeln  $\Delta J = 0, \pm 1$  und  $\Delta \tau = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$  herauslesen kann. Dabei wurden allerdings nur die Übergänge mit  $\Delta \tau = 0$  und  $\Delta \tau = \pm 2$  berücksichtigt, da im allgemeinen die Intensität von Linien mit größeren  $\Delta \tau$  außerordentlich gering ist. Weiter sind in der Tabelle die experimentell gefundenen Absorptionsstellen eingetragen. Die mit einem Kreuz versehenen Werte beanspruchen höhere Genauigkeit als die übrigen und wurden dazu verwandt, um mit Hilfe der MECKESchen Summenregel [13] die drei Rotationskonstanten  $A$ ,  $B$  und  $C$  des H<sub>2</sub>S rückwärts

Tabelle 1. Rotationslinien des  $H_2S$  zwischen 80 und 1000  $\mu$ 

$\nu$ cm <sup>-1</sup>	$\lambda$ $\mu$	$\lambda_{Exp}$ $\mu$	Übergang $J_T \rightarrow J_{T^*}$	$\nu$ cm <sup>-1</sup>	$\lambda$ $\mu$	$\lambda_{Exp}$ $\mu$	Übergang $J_T \rightarrow J_{T^*}$
10,10	990,5	993+	$3_{+1} - 3_{+3}$	43,43	230,3	231,0	$1_0 - 2_{+2}$
12,38	808,0	807+	$3_{-1} - 3_{+1}$	43,53	229,9	—	$7_{-2} - 7_0$
12,40	806,5		$4_0 - 4_{+2}$	43,70	228,8	—	$6_{-4} - 6_{-2}$
13,22	756,5	755	$2_{-2} - 2_0$	43,91	227,7	227,1	$6_{-3} - 6_{-1}$
13,71	729,5	732	$5_{+1} - 5_{+3}$	44,22	226,1		$5_{-5} - 5_{-3}$
14,28	701,0	703	$4_{+2} - 4_{+4}$	44,26	226,0	222,2	$5_{-4} - 5_{-2}$
15,11	661,8	665	$0_0 - 1_0$	45,32	220,7		$2_0 - 3_0$
16,65	600,5	603+	$6_{+2} - 6_{+4}$	51,80	193,2	194,0	$3_0 - 4_{-2}$
16,99	589,0	588	$2_{-1} - 2_{+1}$	52,11	192,0	191,9+	$4_{-3} - 5_{-5}$
18,79	533,0	537	$7_{+1} - 7_{+3}$	52,11	192,0		$4_{-4} - 5_{-4}$
19,10	524,0	523+	$3_0 - 3_{+2}$	52,92	189,0	189,3	$8_{-4} - 8_{-2}$
19,12	523,5		$0_0 - 6_{+2}$	53,06	188,7		$8_{-3} - 8_1$
19,56	511,8	511	$5_{+3} - 5_{+5}$	53,39	187,3	187,3	$3_{-1} - 4_{-1}$
20,20	495,0	493	$8_{+2} - 8_{+4}$	53,59	186,8		$7_{-5} - 7_{-3}$
20,58	486,0	486+	$5_{-1} - 5_{+1}$	53,62	186,7	186,4	$7_{-4} - 7_{-2}$
21,25	471,0	469+	$7_{+3} - 7_{+5}$	54,07	185,1		$6_{-5} - 6_{-3}$
21,91	456,5	454	$4_{+1} - 4_{+3}$	54,07	185,1	180,4	$6_{-6} - 6_{-4}$
22,38	447,0	448	$4_{-2} - 4_0$	55,08	181,7		$3_{+2} - 4_0$
22,93	436,4	437	$1_0 - 2_{-2}$	57,14	175,5	175,8+	$2_{+2} - 3_{+2}$
23,84	419,5	419	$3_{-3} - 3_{-1}$	61,53	162,7	162,7+	$5_{-4} - 6_{-6}$
24,56	407,8	407+	$1_{-1} - 2_{-1}$	61,53	162,7		$5_{-5} - 6_{-5}$
25,10	398,5	399+	$3_{-2} - 3_0$	61,82	161,8	161,8	$4_{-1} - 5_{-3}$
25,29	396,0		$5_{+2} - 5_{+4}$	62,14	161,0		$4_{-2} - 5_{-2}$
25,29	396,0	388+	$6_{+4} - 6_{+6}$	62,44	160,2	—	$2_{+1} - 3_{+3}$
25,73	389,0		$4_{-1} - 4_{+1}$	62,72	159,5		$9_{-4} - 9_{-2}$
26,77	374,0	370	$8_0 - 8_{+2}$	62,72	159,5	—	$9_{-5} - 9_{-3}$
26,92	372,0		$5_0 - 5_{+2}$	63,34	158,0	157,9+	$8_{-6} - 8_{-4}$
27,12	369,1	349	$8_{+4} - 8_{+6}$	63,35	157,9		$8_{-5} - 8_{-3}$
28,74	348,2		$6_{+1} - 6_{+3}$	63,86	156,7	—	$7_{-7} - 7_{-5}$
29,11	343,9	344	$6_{+3} - 6_{+5}$	63,86	156,7	—	$7_{-6} - 7_{-4}$
29,46	339,5	338	$7_{-1} - 7_{+1}$	66,74	149,9	150,2	$3_{+1} - 4_{+1}$
30,85	324,4	328	$7_{+5} - 7_{+7}$	68,15	146,9	146,9	$4_{+3} - 5_{+1}$
31,24	320,2	—	$7_{+2} - 7_{+4}$	69,33	144,3	144,3+	$2_{-1} - 3_{+1}$
33,11	302,1	302+	$2_{-1} - 3_{-3}$	69,48	144,0		$4_{+1} - 5_{-1}$
33,39	299,7	298,9	$5_{-3} - 5_{-1}$	70,94	141,0	141,4+	$6_{-5} - 7_{-6}$
33,44	299,3		$2_{-2} - 3_{-2}$	70,94	141,0		$6_{-8} - 7_{-6}$
33,60	297,7	291,7	$7_{+1} - 7_{+6}$	71,34	140,2	140,6+	$5_{-2} - 6_{-4}$
34,23	292,2		$4_{-4} - 4_{-2}$	71,38	140,1		$5_{-3} - 6_{-3}$
34,34	291,4	291,7	$8_{-3} - 8_{+5}$	73,02	136,9	136,9+	$9_7 - 9_{-5}$
34,41	290,7		$5_{-2} - 5_0$	73,02	136,9		$9_{-6} - 9_{-4}$
34,51	290,0	279,8+	$4_{-3} - 4_{-1}$	73,64	136,6	136,5+	$8_{-7} - 8_{-5}$
34,52	289,9		$6_{-1} - 6_{+1}$	73,64	136,6		$8_{-8} - 8_{-6}$
35,03	285,7	—	$7_0 - 7_{+2}$	74,17	134,9	135,0+	$4_0 - 5_0$
35,76	280,0	279,8+	$8_{+6} - 8_{+8}$	77,64	128,8	129,0	$2_{-2} - 3_{+2}$
35,88	278,7		$1_{+1} - 2_{+1}$	78,55	127,3	127,3+	$3_{+3} - 4_{+3}$
36,11	277,3	268,4	$8_{+1} - 8_{+3}$	79,35	126,0	—	$5_{+4} - 6_{+2}$
37,15	269,4		$8_{+5} - 8_{+7}$	80,32	124,4	124,0	$7_{-6} - 8_{-8}$
39,96	250,3	250,9+	$2_{+1} - 3_{-1}$	80,32	124,4		$7_{-7} - 8_{-7}$
41,28	242,3	243,1+	$8_{-2} - 8_0$	80,63	124,0	122,4	$5_0 - 6_{-2}$
42,67	234,6	234,7+	$3_{-2} - 4_{-4}$	80,73	123,8		$6_{-3} - 7_{-5}$
42,72	234,2	—	$3_{-3} - 4_{-3}$	80,73	123,8	122,4	$6_{-4} - 7_{-4}$
42,82	233,5	233,4	$7_{-3} - 7_{-1}$	81,76	122,3		$3_{+2} - 4_{+4}$
43,24	231,4	231,0	$8_{-1} - 8_{+1}$	81,90	122,0	—	$5_{-1} - 6_{-1}$



Tabelle 1 (Fortsetzung)

$\nu$ cm <sup>-1</sup>	$\lambda$ $\mu$	$\lambda_{\text{Exp}}$ $\mu$	Übergang $J_{\tau} \rightarrow J'_{\tau*}$	$\nu$ cm <sup>-1</sup>	$\lambda$ $\mu$	$\lambda_{\text{Exp}}$ $\mu$	Übergang $J_{\tau} \rightarrow J'_{\tau*}$
82,67	121,0	—	10 <sub>-7</sub> —10 <sub>-5</sub>	102,82	97,30	—	11 <sub>-10</sub> —11 <sub>-8</sub>
82,67	121,0	—	10 <sub>-8</sub> —10 <sub>-6</sub>	102,82	97,30	—	11 <sub>-11</sub> —11 <sub>-9</sub>
83,40	119,9	—	9 <sub>-9</sub> —9 <sub>-7</sub>	103,77	96,35	96,71	4 <sub>+1</sub> —5 <sub>+3</sub>
83,40	119,9	—	9 <sub>-8</sub> —9 <sub>-6</sub>	108,40	92,23	92,3	10 <sub>-10</sub> —11 <sub>-10</sub>
85,52	117,0	117,2+	5 <sub>+2</sub> —6 <sub>0</sub>	108,40	92,23		10 <sub>-9</sub> —11 <sub>-11</sub>
86,58	115,7	116,1+	3 <sub>0</sub> —4 <sub>+2</sub>	108,79	91,95	92,00	9 <sub>-6</sub> —10 <sub>-8</sub>
88,69	112,8	112,9+	4 <sub>+2</sub> —5 <sub>+2</sub>	108,79	91,95		9 <sub>-7</sub> —10 <sub>-7</sub>
89,11	112,3	112,3	6 <sub>+5</sub> —7 <sub>+3</sub>	109,10	91,72	91,6	8 <sub>-3</sub> —9 <sub>-5</sub>
89,67	111,7	112,0	8 <sub>-8</sub> —9 <sub>-8</sub>	109,11	91,72		8 <sub>-4</sub> —9 <sub>-4</sub>
89,67	111,7		8 <sub>-7</sub> —9 <sub>-9</sub>	109,21	91,63	90,84	7 <sub>0</sub> —8 <sub>-2</sub>
90,10	111,1	110,0	7 <sub>-4</sub> —8 <sub>-6</sub>	110,10	90,85		7 <sub>-1</sub> —8 <sub>-1</sub>
90,10	111,1		7 <sub>-5</sub> —8 <sub>-5</sub>	110,87	90,20	—	5 <sub>+3</sub> —6 <sub>+3</sub>
90,41	110,7	bis	6 <sub>-1</sub> —7 <sub>-3</sub>	110,99	90,15	—	7 <sub>+4</sub> —8 <sub>+2</sub>
90,65	110,3	111,0	6 <sub>-2</sub> —7 <sub>-2</sub>	112,47	88,93	88,55	12 <sub>-12</sub> —12 <sub>-10</sub>
93,13	107,4	107,5	10 <sub>-9</sub> —10 <sub>-7</sub>	112,47	88,93		12 <sub>-11</sub> —12 <sub>-9</sub>
93,13	107,4		10 <sub>-10</sub> —10 <sub>-8</sub>	115,79	86,33	86,30+	4 <sub>-1</sub> —5 <sub>+1</sub>
95,84	104,4	104,6+	5 <sub>+1</sub> —6 <sub>+1</sub>	117,73	85,00	—	11 <sub>-10</sub> —12 <sub>-12</sub>
97,59	102,7	102,7+	7 <sub>+6</sub> —8 <sub>+4</sub>	117,73	85,00	—	11 <sub>-11</sub> —12 <sub>-11</sub>
98,71	101,3	101,4	6 <sub>+1</sub> —7 <sub>-1</sub>	118,09	84,73	84,8	10 <sub>-8</sub> —11 <sub>-8</sub>
99,06	101,0	100,8	9 <sub>-8</sub> —10 <sub>-10</sub>	118,09	84,73	—	10 <sub>-7</sub> —11 <sub>-9</sub>
99,06	101,0		9 <sub>-9</sub> —10 <sub>-9</sub>	118,28	84,56	—	6 <sub>+2</sub> —7 <sub>+2</sub>
99,28	100,8	100,7	3 <sub>-2</sub> —4 <sub>0</sub>	118,44	84,41	84,45	9 <sub>-5</sub> —10 <sub>-5</sub>
99,43	100,7		8 <sub>-5</sub> —9 <sub>-7</sub>	118,44	84,41		9 <sub>-4</sub> —10 <sub>-6</sub>
99,43	100,7	100,2	8 <sub>-6</sub> —9 <sub>-6</sub>	118,76	84,27	—	8 <sub>-1</sub> —9 <sub>-3</sub>
99,43	100,7		6 <sub>+3</sub> —7 <sub>+1</sub>	118,91	84,12	—	8 <sub>-2</sub> —9 <sub>-2</sub>
99,70	100,3	100,2	4 <sub>+4</sub> —5 <sub>+4</sub>	121,29	82,46	82,4	5 <sub>+4</sub> —6 <sub>+6</sub>
99,82	100,2		7 <sub>-2</sub> —8 <sub>-4</sub>	121,29	82,46		5 <sub>+2</sub> —6 <sub>+4</sub>
99,86	100,1	—	7 <sub>-3</sub> —8 <sub>-3</sub>	123,88	80,74	80,63	7 <sub>+1</sub> —8 <sub>+1</sub>
101,42	98,57	—	4 <sub>+3</sub> —5 <sub>+5</sub>	129,72	77,17	—	4 <sub>-3</sub> —5 <sub>-1</sub>
102,37	97,67	97,55	6 <sub>0</sub> —7 <sub>0</sub>	130,47	76,63	76,7	6 <sub>+3</sub> —7 <sub>+5</sub>

wieder zu bestimmen. Es ergaben sich dabei die Werte

$$A = 10,340 \text{ cm}^{-1}, \quad B = 9,034 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 4,725 \text{ cm}^{-1},$$

mit einem mittleren Fehler von etwa  $0,008 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Zentrifugal-korrektur wurde nicht angebracht. Bis auf eine kleine Abweichung der Konstanten  $A$  sind die Werte innerhalb der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung mit den bisher aus Ultrarotdaten gewonnenen Werten\*.

#### 4. NH<sub>3</sub>-Rotationsspektrum

Untersucht wurden die Linien, welche in die Bereiche der Gitter mit  $d = 159 \mu$  und  $313 \mu$  fallen, das sind diejenigen mit  $J = 1, 2, 3, 4$  und  $5^{**}$ . Allein die Linie  $J = 0$  besitzt keine Inversionsaufspaltung. Die Linien

\* Nach HERZBERG [13] ist  $A = 10,393 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 9,040 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 4,723 \text{ cm}^{-1}$ .

\*\* Die Zahlen kennzeichnen die Quantenzahl des unteren Termwertes der Absorptionslinien.

$J=0$  bis 3 wurden kürzlich von McCUBBIN und SINTON [6] gefunden. Die Linien  $J=4$  und 5 wurden bereits 1933 von WRIGHT und RANDALL [20] eingehend untersucht. Sie erhielten dabei eine Inversionsaufspaltung von etwa  $1,33 \text{ cm}^{-1}$  für einen  $\text{NH}_3$ -Druck von etwa 80 Torr. Nach Messungen aus dem Mikrowellengebiet im reinen Inversionspektrum [12] bei sehr niedrigen Drucken ergab sich eine Inversionsfrequenz, die einer Aufspaltung von  $1,587 \text{ cm}^{-1}$  entspricht. Diese Diskrepanz zwischen Mikrowellen- und Ultrarotdaten muß man vermutlich auf einen Einfluß des Druckes auf die Inversionsfrequenz zurückführen, welcher in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher experimenteller [2], [3], [4], [15], [19] und theoretischer [1], [14] Untersuchungen besonders im Mikrowellengebiet auf Grund seiner Bedeutung hinsichtlich der  $\text{NH}_3$ -Moleküluhr war. Es wird in der vorliegenden Arbeit versucht, diesen Effekt der Druckabhängigkeit der Inversionsaufspaltung festzustellen.

Nach DENNISON (siehe [13]) gilt auf Grund der experimentellen Ergebnisse von WRIGHT und RANDALL [20] eine numerische Frequenzformel für die  $\text{NH}_3$ -Rotationslinien

$$\nu = 19,890 (J+1) - 0,00178 (J+1)^3 \quad [\text{cm}^{-1}].$$

Daraus erhält man die Mittelfrequenzen der jeweils aufgespaltenen Linien. Die folgende Tabelle 2 enthält eine Gegenüberstellung der aus obiger Formel berechneten Wellenzahlen bzw. Wellenlängen und unseren Meßwerten, wobei im letzten Falle stets die Mittelwerte der aufgespaltenen Linien eingesetzt wurden. In der letzten Spalte der Tabelle wurde aus den experimentellen Werten die Rotationskonstante  $B$  (Schwingungsgrundzustand) ausgerechnet unter näherungsweiser Berücksichtigung der Zentrifugaldeformation.

 Tabelle 2.  $\text{NH}_3$ -Rotationslinien

$J$	$\lambda_{\text{theor}}$ ( $\mu$ )	$\nu_{\text{theor}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{exp}}$ ( $\mu$ )	$\nu_{\text{exp}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \text{ (cm}^{-1}\text{)}_{\text{exp}}$
1	250,70	39,888	251,9	39,699	9,929
2	167,73	59,622	167,97	59,520	9,928
3	125,87	79,446	125,89	79,433	9,943
4	100,78	99,227	100,75	99,255	9,948
5	84,066	118,955	83,96	119,10	9,955

Der Mittelwert der Rotationskonstanten ergibt sich daraus zu  $B=9,940 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit in guter Übereinstimmung mit den bekannten Werten\*.

Die Fig. 6 zeigt eine Registrierung des  $\text{NH}_3$ -Spektrums mit dem  $313 \mu$ -Gitter. Die oberste Kurve ist dabei das Grundspektrum mit der

\* Nach HERZBERG [13] ist  $B=9,941 \text{ cm}^{-1}$ .

evakuierten 5 cm-Küvette im Strahlengang. Die Küvette hatte Abschlußfenster aus je 5 mm kristallisiertem Quarz. Bei den Registrierungen II und III der Fig. 6 wurden 200 bzw. 560 Torr  $\text{NH}_3$  in die Küvette eingelassen. Die Inversionsaufspaltung der Linie  $J=1$  ist

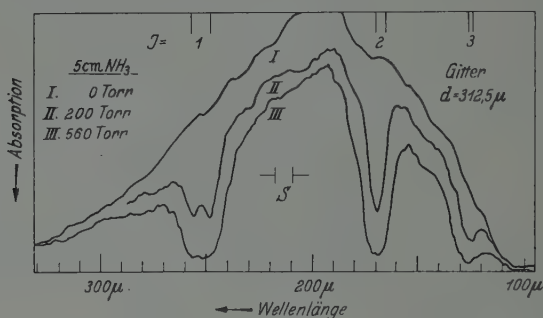


Fig. 6.  $\text{NH}_3$ -Rotationsspektrum zwischen 100 und 330  $\mu$

besonders für 200 Torr gut zu erkennen. Die Aufspaltung bei  $J=2$  und 3 konnte nur mit dem 159  $\mu$ -Gitter aufgelöst werden.

Die nächste Figur zeigt schließlich Messungen an den Linien  $J=1$  und 3 unter verschiedenen  $\text{NH}_3$ -Drucken\*. Es dürfte gerade die

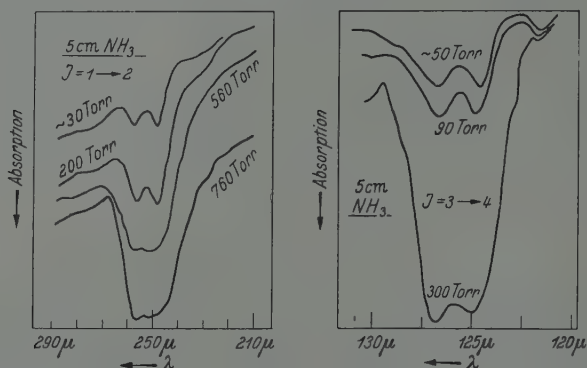


Fig. 7.  $\text{NH}_3$ -Rotationslinien  $J=1 \rightarrow 2$  und  $3 \rightarrow 4$  mit Inversionsaufspaltung bei verschiedenen Drucken

schwache Zunahme der Inversionsaufspaltung mit abnehmendem Druck erkennbar sein. Die aus derartigen Messungen entnommenen Werte der Inversionsaufspaltung  $\Delta\nu_{\text{Inv}}$  sind in der Fig. 8 als Funktion des Druckes dargestellt.

Die eingezeichneten Meßpunkte stellen Mittelwerte aus je zwei bis drei Einzelmessungen dar. Auffällig ist der stärkere Abfall der Auf-

\* Die Linienintensitäten sind in diesen Darstellungen nicht vergleichbar, da unterschiedliche Verstärkungsgrade benutzt wurden.

spaltung zwischen 0 und 100 Torr. Zwischen 100 Torr und 760 Torr lassen sich die Meßwerte gut darstellen durch eine Formel der Form

$$\Delta\nu_{\text{Inv}} = 1,38 \cdot (1 - 0,2 p^2) \quad (p \text{ in Atm}),$$

was hinsichtlich der diesbezüglichen Theorie von MARGENAU [14] von Interesse ist. Jedoch dürfte vielleicht die Genauigkeit der Messung nicht ganz ausreichen, um weitergehende Schlüsse hinsichtlich der MARGENAU'schen Theorie daraus zu ziehen. Der Wert der Aufspaltung

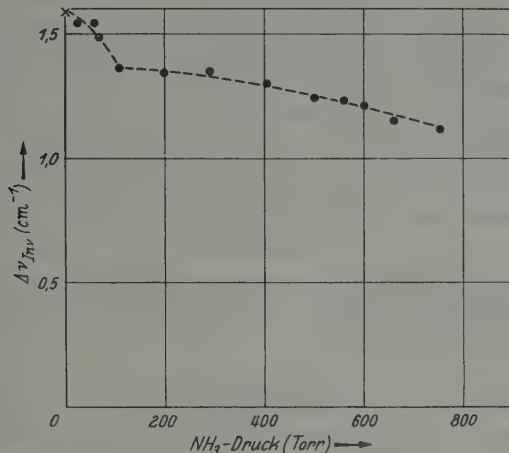


Fig. 8. Druckabhängigkeit der Inversionsaufspaltung beim NH<sub>3</sub>

bei 100 Torr steht in befriedigender Übereinstimmung mit demjenigen von WRIGHT und RANDALL [20] von 1,33 cm<sup>-1</sup>. Das gleiche gilt für die Aufspaltung bei niedrigen Drucken im Vergleich zu den Mikrowellendaten\*.

Die Mittel zum Bau des Vakuumspektrometers wurden dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt. Herrn Professor Dr. M. CZERNY möchte ich für sein stetes förderndes Interesse an dieser Arbeit danken. Viele wertvolle Ratschläge zur Konstruktion des Vakuumkessels verdanke ich Herrn Dipl.-Phys. W. ECKHARDT und Werkstattleiter Herrn N. NINGLER.

### Literatur

[1] ANDERSON, P. W.: Phys. Rev. **75**, 1450 (1949). — [2] BIRNBAUM, G., and A. A. MARYOTT: Phys. Rev. **92**, 270 (1953). — [3] BLEANEY, B., and J. LOUBSER: Nature, Lond. **161**, 522 (1948). — [4] BLEANEY, B., and R. P. PENROSE: Proc. Phys. Soc. Lond. **59**, 418 (1947). — [5] CRAWFORD jr., B. L., and P. C. CROSS: J.

\* Die hierbei auftretende Inversionsaufspaltung ist gleich der doppelten Inversionsfrequenz des Mikrowellenspektrums.

- Chem. Phys. **5**, 621 (1937). — [6] McCUBBIN jr., T. K., and W. M. SINTON: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 537 (1950). — [7] McCUBBIN jr., T. K., and W. M. SINTON: J. Opt. Soc. Amer. **42**, 113 (1952). — [8] CZERNY, M., u. H. RÖDER: *Ergebn. exakt. Naturw.* **17** (1938). — [9] DAHLKE, W.: Z. Physik **114**, 672 (1939). — [10] GENZEL, L., u. W. ECKHARDT: Z. Physik **139**, 578 (1954). — [11] GENZEL, L., u. W. ECKHARDT: Z. Physik **139**, 592 (1954). — [12] GORDY, W., W. V. SMITH and R. F. TRAMBARULO: *Microwave Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons 1953. — [13] HERZBERG, G.: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand 1949. — [14] MARGENAU, H.: Phys. Rev. **76**, 1423 (1949). — [15] NETHERCOT, A. H., and C. W. PETERS: Phys. Rev. **79**, 225A (1950). — [16] OETJEN, R. A., W. A. HAYNIE, W. M. WARD, R. L. HANSLER, H. E. SCHAUWECKER and E. E. BELL: J. Opt. Soc. Amer. **42**, 559 (1952). — [17] RANDALL, H. M., D. M. DENNISON, N. GINSBURG and L. R. WEBER: Phys. Rev. **52**, 160 (1937). — [18] RUBENS, H.: *Sitzgsber. kgl. preuß. Akad. Wiss.* **1921**, 8. — [19] SMITH, D. F.: Phys. Rev. **74**, 506 (1948). — [20] WRIGHT, N., and H. M. RANDALL: Phys. Rev. **44**, 391 (1933).
-



Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a.d. Lahn

## Ein neues Verfahren zur Beseitigung der Selbstenergiedivergenzen in der Quantenelektrodynamik

Von

OLDWIG V. ROOS

(Eingegangen am 16. Juni 1955)

In der vorliegenden Arbeit wird die transversale und longitudinale Selbstenergie des Elektrons durch ein neues Verfahren beseitigt. Die Methode besteht im wesentlichen in der Einführung eines neuen Freiheitsgrades für das Photon, der mit dem Impuls in bestimmter Weise gekoppelt ist. Durch einen geeigneten Grenzprozeß gelingt es, die Selbstenergiet Terme zum Verschwinden zu bringen und in den konvergenten Termen vollständige Äquivalenz mit der üblichen Quantenelektrodynamik zu erhalten. Untersucht wird hier allerdings nur die erste Näherung in der Ent-

wicklung nach  $\frac{e^2}{\hbar c}$ .

Weiter wird die erste Näherung der BETHE-SALPETER-Gleichung im Formalismus der Mehrzeitentheorie von DIRAC, FOCK und PODOLSKY nach der Methode von TAMM und DANCOFF bestimmt.

### 1. Einleitung

Der Gedanke, die in den üblichen Feldtheorien auftretenden Divergenzen (Selbstenergie usw.) durch eine Abänderung des mathematischen Formalismus zu beseitigen, ist nicht neu. Der älteste Versuch in dieser Richtung besteht darin, die Singularität im Kommutator einer Feldgröße  $\psi(\mathbf{r})$  mit ihrem konjugierten „Impuls“  $\pi(\mathbf{r})$ :

$$[\psi(\mathbf{r}) \pi(\mathbf{r}')] = i \hbar \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

( $\mathbf{r}$  Ortsvektor,  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z')$  DIRACsche  $\delta$ -Funktion)

durch eine reguläre Ortsfunktion zu ersetzen [16]. Doch besitzt ein solches Verfahren Mangel an Kovarianz.

Ein anderer Versuch besteht in der Anwendung des  $\lambda$ -Grenzprozesses von DIRAC und WENZEL [5] und [16]. Hierbei gelingt die Elimination der Divergenzen nur teilweise.

Weiterhin erwähnen wir die Ansätze einer Reihe von Autoren, die im wesentlichen auf eine Abänderung der Feldgleichungen für kleine Raum-Zeitbereiche hinauslaufen. Insbesondere ersetzen BOPP und FEYNMAN [3] und [17] die in den elektrodynamischen Potentialen vorkommende singuläre Funktion  $\delta(s_v^2)$  ( $s_v^2 = s^2 - s_0^2$  Viererabstand) durch eine — ebenfalls LORENTZ-invariante — „Strukturfunktion“  $f(s_v^2)$ . Damit kann eine durchgängig kovariante und divergenzfreie Theorie geschaffen werden [11].

PAULI und VILLARS haben in dem Regularisationsverfahren [13] durch geschickte Wahl von „Hilfsmassen“, denen allerdings keine physikalische Bedeutung zukommt, einige Divergenzschwierigkeiten behoben.

Der Vollständigkeit halber erwähnen wir noch das Verfahren der Masse—Ladungsrenormierung, dem es durch eine Kritik an der Auffassung des „freien Teilchens“ gelang (zumindest in der Elektrodynamik) die auftretenden Selbstenergie-divergenzen prinzipiell unbeobachtbaren Größen zuzuordnen.

In der vorliegenden Arbeit versuchen wir durch Einführung eines „Hilfsfreiheitsgrades“ für das Photonenfeld, dem ebenso wenig physikalische Bedeutung zukommt wie den Hilfsmassen bei PAULI und VILLARS, die Divergenzschwierigkeiten zu überwinden.

Nach Formulierung der Ansätze in 2. wird unter 3. die COULOMB-Selbstenergie in der ersten TAMM-DANCOFF-Näherung, unter 4. die transversale Selbstenergie des Elektrons in zweiter BORNScher Näherung untersucht. Verwendet wird der Formalismus der Mehrzeitentheorie von DIRAC-FOCK-PODOLSKY (DFP-Theorie).

## 2. Formulierung der Theorie

Bekanntlich lauten die Vertauschungsrelationen der Feldgrößen (Vektorpotentiale) in der Quantenelektrodynamik:

$$[\psi_\nu(x_\lambda) \psi_\mu(x'_\lambda)] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\nu\mu} c^2 D(x_\lambda - x'_\lambda). \quad (1)$$

Dabei ist:

$$D(x_\lambda) = \frac{1}{2i(2\pi)^3} \int d^3k_\nu \delta(k_\nu^2) \varepsilon(k) \sin k_\lambda x_\lambda \quad (2)$$

die JORDAN-PAULISCHE  $D$ -Funktion.

[Es bedeutet:  $k_\nu^2 = k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 - k_0^2$  das Betragsquadrat des Vierervektors  $k_\nu$  mit den Komponenten  $k_\nu = (k_1 \dots k_4) = (\mathbf{k}, k_4) = (\mathbf{k}, i k_0)$   $d^4k_\nu = d k_1 \dots d k_4$  das vierdimensionale Volumelement im  $k_\nu$ -Raum.  $x_\lambda$  ist der Ortsvektor  $x_\lambda = (\mathbf{r}, i c t)$ . Über wiederholte Indizes wird in üblicher Weise summiert. Im übrigen benutzen wir hier weitgehend die Bezeichnungsweise von WENZEL [16].]

Wir ersetzen nun die Gln. (1) und (2) durch folgende:

$$[\psi_\nu(x_\lambda) \psi_\mu(x'_\lambda)] = \frac{\hbar}{i} c^2 \delta_{\nu\mu} D_F(x_\lambda - x'_\lambda, x_\lambda + x'_\lambda) \quad (3)$$

mit

$$D_F(x_\lambda - x'_\lambda, x_\lambda + x'_\lambda) = \frac{2}{i c (2\pi)^3} \int d^4k_\nu \delta(k_\nu^2) F(k_\nu \cdot x_\nu + x'_\nu) \sin(k_\nu \cdot x_\nu - x'_\nu). \quad (4)$$

Dabei tritt also eine neue, ebenfalls LORENTZ-invariante,  $D$ -Funktion auf, mit dem „Formfaktor“  $F(k_\nu \cdot x_\nu)$ , der, zunächst noch willkürlich, so bestimmt werden soll, daß die Divergenzen fortfallen.

Der Ansatz 3. bis 4. ist offenbar nicht translationsinvariant. Die Sachlage ist hier ähnlich, wie beim  $\lambda$ -Grenzprozeß von WENZEL-DIRAC, dessen Ansatz zwar translationsinvariant dagegen nicht LORENTZ-invariant ist. Wichtig ist hier wie dort, daß die *beobachtbaren* Größen alle vorgeschriebenen Symmetrieeigenschaften haben. Wir werden sehen, daß die Forderung der Translationsinvarianz und der Endlichkeit die Art des Grenzprozesses für  $F$  eindeutig bestimmt.

Wir setzen:

$$F(k_\nu x_\nu) = \frac{1}{2\pi} \int dl \cdot f(l) e^{i l k_\nu x_\nu}. \quad (5)$$

Dabei soll  $F$  reell, also  $f(-l) = f(l)$  sein.

Mit  $f(l) = 2\pi \delta(l)$  geht offenbar 4. in 2. über.

Wir *definieren* jetzt die elektrodynamischen Potentiale mit Hilfe folgender Gleichungen:

$$\psi_\nu(x_\lambda) = \sqrt{\frac{\hbar c}{(2\pi)^4}} \int d^3 \mathfrak{k} \sqrt{\frac{f(l)}{2|\mathfrak{k}|}} \cdot \{a_\nu(l, \mathfrak{k}) e^{i(1+l)k_\nu x_\nu} + a_\nu^*(l, \mathfrak{k}) e^{-i(1+l)k_\nu x_\nu}\}. \quad (6)$$

$d^3 \mathfrak{k}$  bedeutet das dreidimensionale Volumenelement im  $\mathfrak{k}$ -Raum. Für die Operatoren  $a_\nu$  und  $a_\nu^+$  gelten dabei folgende Vertauschungsrelationen:

$$\left. \begin{aligned} [a_\nu(l, k_\nu) a_\mu^+(l', k'_\nu)] &= \delta_{\nu\mu} \delta(l + l') \delta(k_\nu - k'_\nu) \\ [a_\nu(l, k) a_\mu(l', k')] &= 0 \\ [a_\nu^+(l, k) a_\mu^+(l', k')] &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Es ist dabei zu beachten, daß aus (6) und (7) (3) und (4) folgt, aber nicht notwendig umgekehrt. Bei (6) und (7) handelt es sich also um Definitionsgleichungen.

Wegen des Auftretens der Größe  $\delta(k_\nu^2)$  gelten nach wie vor die Beziehungen:

$$\square D_F = 0 \quad \square \psi_\nu = 0.$$

Wir schreiben jetzt die Gleichungen der DFP-Theorie [6] an, und fassen darin die elektromagnetischen Potentiale durch (6) und (7) gegeben auf.

Für das Zweielektronenproblem lauten sie:

$$\left( \gamma_\nu^{(1)} \frac{\partial}{\partial x_\nu^{(1)}} + \mu \right) \Phi = \frac{e_1 i}{\hbar c} \gamma_\nu^{(1)} \psi_\nu(x_\lambda^{(1)}) \Phi, \quad (8a)$$

$$\left( \gamma_\nu^{(2)} \frac{\partial}{\partial x_\nu^{(2)}} + \mu \right) \Phi = \frac{e_2 i}{\hbar c} \gamma_\nu^{(2)} \psi_\nu(x_\lambda^{(2)}) \Phi, \quad (8b)$$

$$\left\{ \frac{\partial \psi_r}{\partial x_\lambda} + e_1 c D_F(x_\lambda - x_\lambda^{(1)}, x_\lambda + x_\lambda^{(1)}) + e_2 c D_F(x_\lambda - x_\lambda^{(2)}, x_\lambda + x_\lambda^{(2)}) \right\} \Phi = 0. \quad (9)$$

### 3. Elimination der Nebenbedingung und Herleitung der ersten Näherung der BETHE-SALPETER-Gleichung

Zur Elimination der Nebenbedingung (9) und zur Berechnung der Bewegungsgleichung unseres Zweielektronensystems benutzen wir die Methode von TAMM und DANCOFF [4] und [15]. Wir entwickeln den Zustandsvektor  $\Phi$  in der Teilchendarstellung [14] bis zu einer vorgegebenen Photonenzahl. Wir wollen hier nicht mehr als *ein* Lichtquant zulassen. Diesem Vorgang entspricht in der üblichen Störungstheorie eine Entwicklung bis zur ersten Potenz in der Koppelungskonstanten  $\frac{e^2}{\hbar c}$ .

$$\Phi = \varphi_0(x_\lambda^{(1)}, x_\lambda^{(2)}) \Omega_0 + \sum_\nu \int dl d^3\mathfrak{k} \varphi_1^{(\nu)}(x_\lambda^{(1)}, x_\lambda^{(2)}; l, k) \Omega_1^{(\nu)}(l, k). \quad (10)$$

Hier bedeutet  $\Omega_0$  der Vakuumvektor des Photonenfeldes,  $\varphi_0$  und  $\varphi_1^{(\nu)}$  sind Spinoren,  $\Omega_1^{(\nu)}(l, k)$  ist der Vektor der *einem* Photon der Polarisation  $\nu$ , des Impulses  $\mathfrak{k}$  und der Größe  $l$  zugeordnet ist. Die Operatoren  $a_\nu$  und  $a_\nu^+$  sind mit den Zuständen  $\Omega_0$  und  $\Omega_1^{(\nu)}$  in folgender Weise verknüpft:

$$\left. \begin{aligned} a_\nu(l, k) \Omega_0 &= 0 \\ a_\nu^+(l, k) \Omega_0 &= \Omega_1^{(\nu)}(l, k) \\ a_\nu(l, k) \Omega_1^{(\mu)}(l', k') &= \delta_{\mu\nu} \delta(l + l') \delta(k - k') \Omega_0. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Führt man (in einem speziellen LORENTZ-System) eine Trennung in longitudinale, transversale und skalare Photonen (nach dem Vorgang von WENZEL [16]) durch, so erhält man nach einfacher Rechnung für den Operator  $\frac{\partial \psi_\nu}{\partial x_\nu}$ :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi_\nu}{\partial x_\nu} &= \text{grad } \psi + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_0}{\partial t} = \left[ \sqrt{\frac{\hbar c}{2(2\pi)^4}} \int dl d^3\mathfrak{k} \sqrt{f(l) \cdot |\mathfrak{k}|} \times \right. \\ &\quad \times i \{ (1+l) a_1(l, k) e^{i(1+l) k_\nu x_\nu} - (1+l) a_1^+(l, k) e^{-i(1+l) k_\nu x_\nu} \} + \\ &\quad + \left[ \sqrt{\frac{\hbar c}{2(2\pi)^4}} \int dl d^3\mathfrak{k} \sqrt{f(l) \cdot |\mathfrak{k}|} \times \right. \\ &\quad \times i \{ - (1+l) a_0(l, k) e^{-i(1+l) k_\nu x_\nu} + (1+l) a_0^+(l, k) e^{+i(1+l) k_\nu x_\nu} \}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Hier ist  $k_\nu = (\mathfrak{k}, i|\mathfrak{k}|)$ ,  $k$  eine Abkürzung  $k_1, k_2, k_3$ .

In (12) haben wir gleich wegen des imaginären Charakters der  $a_0$  die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren  $a_0, a_0^+$  vertauscht [16]. Wir benutzen also nicht den Formalismus von GUPTA und BLEULER [2] und [9].

Wenden wir nun (12) auf (10) an, so erhalten wir unter Beachtung von (11) für die  $\Omega_0$ -Komponente:

$$\left( \Omega_0 \frac{\partial \psi_\nu}{\partial x_\nu} \Phi \right) = \left[ \sqrt{\frac{\hbar c}{2(2\pi)^4}} \int dl d^3\mathfrak{k} \sqrt{f(l) |\mathfrak{k}|} (1+l) i \varphi_1^{(1)}(-l, k) e^{i(1+l) k_\nu x_\nu} - \right. \\ \left. - \sqrt{\frac{\hbar c}{2(2\pi)^4}} \int dl d^3\mathfrak{k} \sqrt{f(l) \cdot |\mathfrak{k}|} (1+l) i \varphi_1^{(0)}(-l, k) e^{-i(1+l) k_\nu x_\nu} \right] \quad (13)$$

Der  $\Omega_0$ -Teil der Nebenbedingung lautet also:

$$\left(\Omega_0 \frac{\partial \psi_\nu}{\partial x_\nu} \Phi\right) = -e_1 c D_F \varphi_0 - e_2 c D_F \varphi_0. \quad (14)$$

Führt man jetzt einen Koeffizientenvergleich bezüglich der Größe  $e^{i(1+l)k_\nu x_\nu}$  durch\*, so erhält man folgende Beziehungen für  $\varphi_1^{(0)}$  und  $\varphi_1^{(1)}$ :

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1^{(1)}(-l, k, x^{(1)}, x^{(2)}) &= (2\hbar c (2\pi)^4)^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{f(l)}{|\mathfrak{k}|^3}} (1+l)^{-1} \times \\ &\times \{e_1 e^{-i(1-l)k_\nu x_\nu^{(1)}} + e_2 e^{-i(1-l)k_\nu x_\nu^{(2)}}\} \varphi_0(x^{(1)}, x^{(2)}), \end{aligned} \right\} \quad (15a)$$

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1^{(0)}(-l, k, x^{(1)}, x^{(2)}) &= (2\hbar c (2\pi)^4)^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{f(l)}{|\mathfrak{k}|^3}} (1+l)^{-1} \times \\ &\times \{e_1 \cdot e^{+i(1-l)k_\nu x_\nu^{(1)}} + e_2 e^{+i(1-l)k_\nu x_\nu^{(2)}}\} \varphi_0(x^{(1)}, x^{(2)}). \end{aligned} \right\} \quad (15b)$$

Mit (15a) und (15b) ist also die Nebenbedingung (9) in der „ $\Omega_0$ -Näherung“ erfüllt.

Die Differentialgleichung (8a) und (8b) lösen wir jetzt, indem wir die Entwicklung (10), unter Beachtung von (11), einsetzen. Es folgt für die  $\Omega_0$ -Komponente:

$$\left. \begin{aligned} \left(\gamma_\nu^{(1)} \frac{\partial}{\partial x_\nu^{(1)}} + \mu\right) \varphi_0 &= \frac{e_1 i}{\sqrt{\hbar c}} \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\mathfrak{l} d^3 \mathfrak{k} \left(\gamma^{(1)}, \sum_{r=1}^3 e_k^{(r)}\right) \times \\ &\times \left\{ \sqrt{\frac{f(l)}{2|\mathfrak{k}|}} \varphi_1^{(r)}(-l, k) e^{i(1+l)k_\nu x_\nu^{(1)}} - \right. \\ &\left. - \frac{e_1}{\sqrt{\hbar c}} \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\mathfrak{l} d^3 \mathfrak{k} \beta^{(1)} \varphi_1^{(0)}(-l, k) \cdot \sqrt{\frac{f(l)}{2|\mathfrak{k}|}} e^{-i(1+l)k_\nu x_\nu^{(1)}} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Hier ist der Operator  $\gamma_\nu^{(1)}$  getrennt in seinen Raumteil  $\gamma^{(1)}$  und Zeitteil  $\beta^{(1)}$ .

Die zweite Gl. (8b) liefert eine Beziehung analog zu (18), nur, daß die Indizes (1) und (2) vertauscht sind. Tragen wir nun die aus der Nebenbedingung (9) folgenden Gln. (15a) und (15b) in (16) ein, so sehen wir, daß in (16) nur die unbekannten Funktionen  $\varphi_0(x^{(1)}, x^{(2)})$  und  $\varphi_1^{(2)}(x^{(1)}, x^{(2)})$ ,  $\varphi_1^{(3)}(x^{(1)}, x^{(2)})$  vorkommen.

Bevor wir  $\varphi_1^{(2)}$  und  $\varphi_1^{(3)}$  eliminieren, um eine Differentialgleichung für  $\varphi_0$  alleine zu erhalten, schreiben wir das Resultat der Substitution — (15) in (16) — an:

Für den skalaren Teil (15b) in (16):

$$\left. \begin{aligned} &-\frac{e_1^2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^4} \int d\mathfrak{l} d^3 \mathfrak{k} \cdot \frac{f(l)}{2(1+l)|\mathfrak{k}|^2} e^{-2il k_\nu x_\nu^{(1)}} \beta^{(1)} \varphi_0 - \\ &-\frac{e_1 e_2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^4} \int d\mathfrak{l} d^3 \mathfrak{k} \frac{f(l)}{2(1+l)|\mathfrak{k}|^2} e^{i k_\nu \cdot x_\nu^{(2)} - x_\nu^{(1)} - i l k_\nu \cdot x_\nu^{(1)} + x_\nu^{(2)}} \beta^{(1)} \varphi_0. \end{aligned} \right\} \quad (17a)$$

\* Der Koeffizientenvergleich ist erlaubt, wenn nur  $f(-1)$  nicht singulär ist.



Für den longitudinalen Teil (15a) in (16):

$$\left. \begin{aligned} & + \frac{e_1^2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^4} \int d\mathbf{l} d^3\mathbf{k} \frac{f(l)}{2(1+l)} \frac{1}{|\mathbf{k}|^2} i \left( \gamma^{(1)}, \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \right) e^{2i\mathbf{l} \cdot \mathbf{k}_v} x_v^{(1)} \cdot \varphi_0 + \\ & + \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^4} \int d\mathbf{l} d^3\mathbf{k} \frac{f(l)}{2(1+l)} \frac{1}{|\mathbf{k}|^2} i \left( \gamma^{(1)}, \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \right) e^{i\mathbf{k}_v \cdot x_v^{(1)} - x_v^{(2)} + i\mathbf{l} \cdot \mathbf{k}_v \cdot x_v^{(1)} + x_v^{(2)}} \varphi_0. \end{aligned} \right\} \quad (17b)$$

Führt man in den beiden letzten Ausdrücken die  $\mathbf{k}$ -Integration in den mit  $\frac{e_1^2}{\hbar c}$  proportionalen Gliedern (Selbstenergien) aus\*, so erhält man:

Für den skalaren Term:

$$- \frac{e_1^2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^3} U(|\mathbf{r}^{(1)}|, t^{(1)}) \cdot \int \frac{f(l)}{l(1+l)} dl \cdot \varphi_0. \quad (17c)$$

Für den longitudinalen Term:

$$+ \frac{e_1^2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} i c \left( \gamma^{(1)}, \text{grad}_{\mathbf{r}^{(1)}} U(|\mathbf{r}^{(1)}|, t^{(1)}) \right) \cdot \int \frac{f(l)}{l(1+l)} dl \cdot \varphi_0 \quad (17d)$$

mit:

$$U(|\mathbf{r}|, t) = \frac{1}{2|\mathbf{r}|} \arctg \frac{|\mathbf{r}|}{i c t}.$$

Die Forderung:

$$\int \frac{f(l)}{l(1+l)} dl = 0$$

bringt also die Selbstenergieterme zum Verschwinden.

Die Ausführung der  $\mathbf{k}$ -Integration in den Wechselwirkungstermen von (17a) und (17b) liefert:

Wechselwirkungsterm von (17a):

$$- \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{l} \frac{f(l)}{1+l} U(|\mathbf{l} \cdot \mathbf{r}| + \mathbf{r}_{12}|, l t + t_{12}). \quad (17e)$$

Wechselwirkungsterm von (17b):

$$+ \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{l} \frac{f(l)}{1+l} \int_{t_{12}}^{t_{12}} dt' i c \left( \gamma^{(1)}, \text{grad}_{\mathbf{r}_{12}} U(|\mathbf{l} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}|, l t + t'_{12}) \right) \quad (17f)$$

mit:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}^{(1)} + \mathbf{r}^{(2)} \quad \mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}^{(1)} - \mathbf{r}^{(2)} \quad t = t^{(1)} + t^{(2)} \quad t_{12} = t^{(1)} - t^{(2)}.$$

Die Forderung der Translationsinvarianz verschärfen wir durch die Forderung nach Äquivalenz unserer Theorie mit der üblichen Theorie in den beobachtbaren Wechselwirkungstermen, die aus physikalischen Gründen

\* Wichtig ist, daß die  $\mathbf{k}$ -Integration zuerst ausgeführt wird, da mit der späteren Wahl einer  $\delta$ -Funktion für  $f(l)$  eine Voranstellung der  $l$ -Integration die üblichen Divergenzschwierigkeiten bringen würde. Zur Ausführung der Integration im  $\mathbf{k}$ -Raum, siehe z.B. WENZEL l. c.

gelten muß. Wir erhalten daher folgende Integralgleichung für  $f(l)$ :

$$\frac{1}{2\pi} \int dl \frac{f(l)}{1+l} U(|l\mathbf{r} + \mathbf{r}_{12}|, lt + t_{12}) = U(|\mathbf{r}_{12}|, t_{12}). \quad (\text{A})$$

[Entsprechend (17f)]. Diese Gleichung hat aber als eindeutige Lösung:

$$f(l) = \varphi(l) \cdot \delta(l) \quad (\text{B})$$

mit:

$$\varphi(0) = 2\pi.$$

Der Integraloperator  $\delta(l)$  kann eindeutig durch  $\frac{1}{2\pi i l} \Big|_C^*$  ersetzt werden [10]. Vorausgesetzt ist dabei allerdings, daß die Funktion auf die  $\delta(l)$  wirkt singularitätenfrei im Nullpunkt ist.

Das aus den Selbstenergietermen (19c), (19d) mit (B) folgende Integral:

$$\int \frac{\varphi(l) \cdot \delta(l)}{l(1+l)} dl \quad (\text{C})$$

ist vieldeutig. Es ist also durch eine weitere Vorschrift eindeutig zu machen. Unsere Vorschrift lautet: Die Äquivalenz:

$$\delta(l) \equiv \frac{1}{2\pi i l} \Big|_C \quad (\text{D})$$

soll auch dann noch gelten, wenn die Funktion auf die  $\delta(l)$  wirkt *nicht* singularitätenfrei im Nullpunkt ist. Wir erhalten dann für (C):

$$\lim \int \frac{\varphi(l) \cdot \delta(l)}{1+l} dl = \frac{2\pi}{2\pi i} \int_C \frac{(1+l) dl}{l^2(1+l)} = 0,$$

wenn wir noch  $\varphi(l) = 2\pi(1+l)$  setzen. Die Wahl für  $\varphi(l)$  folgt aus der Forderung der Endlichkeit und Translationsinvarianz.

Insbesondere gilt noch:

$$\lim F(\mathbf{k}_\nu, \mathbf{x}_\nu) = \int (1+l) \delta(l) e^{i l \mathbf{k}_\nu \cdot \mathbf{x}_\nu} dl = 1,$$

d.h. unsere Funktion  $D_F$  ist (in der Grenze) identisch mit der JORDAN-PAULISCHEN  $D$ -Funktion.

Nach Ausscheiden der longitudinalen und skalaren Selbstenergietermen bleibt noch die Elimination der transversalen Komponenten  $\varphi_1^{(2)}(l, k)$  und  $\varphi_1^{(3)}(l, k)$  in (16). Wir führen dies aus, indem wir die  $\Omega_1^{(2)}$  und  $\Omega_1^{(3)}$ -Komponente der Differentialgleichung (8b) [durch Einsetzen

\*  $\frac{1}{2\pi i l} \Big|_C$  bedeutet:  $\int \delta(l) f(l) dl = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{f(l)}{l} dl$  mit  $C$  als Umlauf um den Nullpunkt.

von (10)] in (8b) bestimmen. Nach einer einfachen Rechnung findet man:

$$\left(\gamma_{\nu}^{(2)} \frac{\partial}{\partial x_{\nu}^{(2)}} + \mu\right) \varphi_1^{(2)}(l, k) = \frac{e_2 i}{\sqrt{\hbar c}} \frac{1}{(2\pi)^2} \sqrt{\frac{f(l)}{2|\mathfrak{f}|}} (\gamma_{\nu}^{(2)}, e_k^{(2)}) e^{-i(1+l)k_{\nu} x_{\nu}^{(2)}} \varphi_0, \quad (18a)$$

$$\left(\gamma_{\nu}^{(2)} \frac{\partial}{\partial x_{\nu}^{(2)}} + \mu\right) \varphi_1^{(3)}(l, k) = \frac{e_2 i}{\sqrt{\hbar c}} \frac{1}{(2\pi)^2} \sqrt{\frac{f(l)}{2|\mathfrak{f}|}} (\gamma_{\nu}^{(2)}, e_k^{(3)}) e^{-i(1+l)k_{\nu} x_{\nu}^{(2)}} \varphi_0. \quad (18b)$$

Führen wir jetzt die Bezeichnung:

$$\vartheta_1 = \gamma_{\nu}^{(1)} \frac{\partial}{\partial x_{\nu}^{(1)}} + \mu, \quad \text{entspr. } \vartheta_2$$

ein, so erhalten wir durch Auflösen nach  $\varphi_1^{(2)}$  bzw.  $\varphi_1^{(3)}$  aus den beiden letzten Gleichungen:

$$\varphi_1^{(2)}(l, k) = \frac{e_2 i}{\sqrt{\hbar c}} \frac{1}{(2\pi)^2} \sqrt{\frac{f(l)}{2|\mathfrak{f}|}} \vartheta_1^{-1} \{(\gamma_{\nu}^{(2)}, e_k^{(2)}) e^{-i(1+l)k_{\nu} x_{\nu}^{(2)}} \varphi_0\}, \quad (19a)$$

$$\varphi_1^{(3)}(l, k) = \frac{e_2 i}{\sqrt{\hbar c}} \frac{1}{(2\pi)^2} \sqrt{\frac{f(l)}{2|\mathfrak{f}|}} \vartheta_1^{-1} \{(\gamma_{\nu}^{(2)}, e_k^{(3)}) e^{-i(1+l)k_{\nu} x_{\nu}^{(2)}} \varphi_0\}. \quad (19b)$$

Hier ist der Operator  $\vartheta_2^{-1}$  in bekannter Weise [8] durch:

$$\vartheta_2 \vartheta_2^{-1} \varphi = \varphi$$

als Integraloperator:

$$\vartheta_2^{-1} \equiv - \frac{1}{(2\pi)^4} \int d^4 x'_{\nu} d^4 p_{\nu} \frac{\mu - i(\gamma_{\nu}^{(2)} p_{\nu})}{\mu^2 + p_{\nu}^2} e^{i p_{\nu} (x_{\nu} - x'_{\nu})} \dots$$

definiert.

Wir setzen jetzt (19a), (19b), sowie (17a) und (17b) in der über  $l$  ausintegrierten Form in (16) ein, und erhalten nach einer Umformung:

$$\vartheta_1 \varphi_0 = - \left. \begin{aligned} & \frac{e_1 e_2}{\hbar c (2\pi)^3} \vartheta_2^{-1} \left\{ \int d^3 \mathfrak{f} \frac{e^{i k_{\nu} (x_{\nu}^{(1)} - x_{\nu}^{(2)})}}{2|\mathfrak{f}|} \left[ (\gamma^{(1)}, \gamma^{(2)}) - \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \frac{(\gamma^{(1)} \mathfrak{f})(\gamma^{(2)} \mathfrak{f})}{|\mathfrak{f}|^2} \right] \varphi_0 \right\} + \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathfrak{f} \frac{i \left( \gamma^{(1)}, \frac{\mathfrak{f}}{|\mathfrak{f}|} \right)}{2|\mathfrak{f}|^2} \times \\ & \quad \times e^{i k_{\nu} (x_{\nu}^{(1)} - x_{\nu}^{(2)})} \cdot \varphi_0 - \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \int d^3 \mathfrak{f} \frac{\beta^{(1)}}{2|\mathfrak{f}|^2} e^{-i k_{\nu} (x_{\nu}^{(1)} - x_{\nu}^{(2)})} \varphi_0. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Hier haben wir die  $l$ -Integration ausgeführt, da keine Konvergenzschwierigkeiten zu befürchten sind.

Wendet man nun den Operator  $\vartheta_2$  auf (20) an, so erhält man, wieder nach einer Umformung, folgende Gleichung:

$$\vartheta_2 \vartheta_1 \varphi_0 = - \left. \begin{aligned} & \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathfrak{f}}{2|\mathfrak{f}|} \{ \gamma^{(1)} \gamma^{(2)} - \beta^{(1)} \beta^{(2)} \} e^{i k_{\nu} (x_{\nu}^{(1)} - x_{\nu}^{(2)})} \cdot \varphi_0 - \\ & - \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^3} \gamma_{\nu}^{(1)} \frac{\partial}{\partial x_{\nu}^{(1)}} \left\{ \int \frac{d^3 \mathfrak{f}}{2|\mathfrak{f}|^2} \left( \gamma^{(2)}, \frac{\mathfrak{f}}{|\mathfrak{f}|} \right) e^{i k_{\nu} (x_{\nu}^{(1)} - x_{\nu}^{(2)})} \right\} \varphi_0 - \\ & - \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^3} \gamma_{\nu}^{(2)} \frac{\partial}{\partial x_{\nu}^{(2)}} \left\{ \int \frac{d^3 \mathfrak{f}}{2|\mathfrak{f}|^2} \left( \gamma^{(1)}, \frac{\mathfrak{f}}{|\mathfrak{f}|} \right) e^{i k_{\nu} (x_{\nu}^{(1)} - x_{\nu}^{(2)})} \right\} \varphi_0 + \\ & + \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathfrak{f}}{2|\mathfrak{f}|^2} \left\{ \beta^{(1)} + i \left( \gamma^{(1)}, \frac{\mathfrak{f}}{|\mathfrak{f}|} \right) \right\} e^{i k_{\nu} \cdot x_{\nu}^{(1)} - x_{\nu}^{(2)}} \cdot \vartheta_2 \varphi_0. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Eine zweite Gleichung analog zu (21), nur, daß die Indizes (1) und (2) vertauscht sind, errechnet sich auf die gleiche Weise, indem man von (8b) an Stelle von (8a) ausgeht. Addiert man beide Gleichungen, so fällt das mittlere Glied auf der rechten Seite von (21) fort, das das Integral:

$$\int \frac{d^3 \mathfrak{f}}{|\mathfrak{f}|^2} \left( \gamma, \frac{\mathfrak{f}}{|\mathfrak{f}|} \right) e^{i k_{\nu} \cdot x_{\nu}}$$

ungerade in  $x_{\nu}$  ist. Wir erhalten also dann (wegen  $\vartheta_1 \vartheta_2 = \vartheta_2 \vartheta_1$ ):

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_1 \vartheta_2 \varphi_0 = & - \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathfrak{f}}{|\mathfrak{f}|} \{ \gamma^{(1)} \gamma^{(2)} - \beta^{(1)} \beta^{(2)} \} e^{i k_{\nu} \cdot x_{\nu}^{(1)} - x_{\nu}^{(2)}} \varphi_0 + \\ & + \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathfrak{f}}{2 |\mathfrak{f}|^2} \left\{ \beta^{(1)} + i \left( \gamma^{(1)}, \frac{\mathfrak{f}}{|\mathfrak{f}|} \right) \right\} e^{i k_{\nu} \cdot x_{\nu}^{(1)} - x_{\nu}^{(2)}} \cdot \vartheta_2 \varphi_0 - \\ & - \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathfrak{f}}{2 |\mathfrak{f}|^2} \left\{ \beta^{(2)} + i \left( \gamma^{(2)}, \frac{\mathfrak{f}}{|\mathfrak{f}|} \right) \right\} e^{i k_{\nu} \cdot x_{\nu}^{(1)} - x_{\nu}^{(2)}} \vartheta_1 \varphi_0. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Will man konsequent in der  $e^2/\hbar c$ -Näherung bleiben, so muß der letzte Term der vorliegenden Gleichung weggelassen werden.

Zum Beweise dieser Behauptung genügt es, folgende Gleichung zu betrachten:

$$\vartheta_1 \vartheta_2 \varphi_0 = \alpha U \varphi_0 + \alpha \vartheta_2 \varphi_0. \quad (23)$$

Hier ist  $\alpha$  der Koppelungsparameter,  $U$  die Wechselwirkung. Die anderen Symbole sind dieselben wie oben. Aus (23) erhält man:

$$\vartheta_2 \varphi_0 = \alpha \cdot \vartheta_1^{-1} (U \varphi_0) + \alpha \vartheta_1^{-1} \vartheta_2 \varphi_0 \quad (24)$$

(homogene Lösungen bleiben unberücksichtigt). Einsetzen von (24) in (23) und wiederholtes Iterieren liefert:

$$\vartheta_1 \vartheta_2 \varphi_0 = \alpha U \varphi_0 + \alpha^2 \vartheta_1^{-1} (U \varphi_0) + \alpha^3 (\vartheta_1^{-1})^2 (U \varphi_0) \quad (25)$$

falls das Verfahren konvergiert, was hier vorausgesetzt sei. Aus (25) folgt dann:

$$\vartheta_1 \vartheta_2 \varphi_0 = \vartheta_1 \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha \vartheta_1^{-1})^n (U \varphi_0)$$

oder

$$\vartheta_2 \varphi_0 = \sum_{n=1}^{\infty} (\alpha \vartheta_1^{-1})^n (U \varphi_0). \quad (26)$$

Das heißt aber, der Term  $\alpha \vartheta_2 \varphi_0$  ist von mindestens zweiter Ordnung in  $\alpha$ .

Der Grund für das Auftreten der soeben betrachteten höheren Näherung in der Gl. (22) liegt an unserem Rechenverfahren. Wir haben nämlich die longitudinale und skalare Komponente  $\varphi_1^{(1)}$  und  $\varphi_1^{(0)}$  aus der  $\Omega_0$ -Näherung der Nebenbedingung (9), die beiden transversalen Komponenten  $\varphi_1^{(2)}$  und  $\varphi_1^{(3)}$  dagegen aus der  $\Omega_1^{(2)}$ - bzw.  $\Omega_1^{(3)}$ -Näherung der Grundgleichung (8) gewonnen. Nun zeigt es sich, daß die  $\Omega_0$ -Näherung der

Nebenbedingung im Widerspruch zu ihrer  $\Omega_1^{(v)}$ -Näherung und zur entsprechenden  $\Omega_1^{(v)}$ -Näherung der Grundgleichung (8) steht, wenn nicht die Entwicklung in der Teilchenzahl weiter getrieben wird. (Wir entwickelten ja nur bis  $n=1$ .)

Diese Inkonssequenz rächt sich durch mangelhafte Kompensation höherer Glieder.

Als Bewegungsgleichung erhalten wir also:

$$\vartheta_1 \vartheta_2 \varphi_0 = - \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \frac{1}{(2\pi)^3} \gamma_\nu^{(1)} \gamma_\nu^{(2)} \int \frac{d^3 \mathfrak{k}}{\mathfrak{k}} e^{i k_\nu \cdot x_\nu^{(1)} - x_\nu^{(2)}} \cdot \varphi_0. \quad (27)$$

Diese Gleichung entspricht vollkommen der ersten Stufe der „Leiterapproximation“ der BETHE-SALPETER-Gleichung\* [I] und [I2]. Es ist interessant, daß Gl. (27) auch ohne Berücksichtigung der Nebenbedingung (9) aus den Gl. (8a) und (8b) folgt. Man braucht dazu nur die  $\varphi_1^{(0)}$  und  $\varphi_1^{(1)}$ -Komponente der Entwicklung (10) — hier nicht näher ausgeführt — auf dieselbe Weise wie die transversalen Komponenten  $\varphi_1^{(2)}$  und  $\varphi_1^{(3)}$  zu eliminieren. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß in der  $e^2/\hbar c$ -Näherung keine gebundenen Zustände möglich sind, die homogene Integralgleichung:

$$\varphi_0 = - \frac{e_1 e_2}{\hbar c} \vartheta_1^{-1} \vartheta_2^{-1} \left\{ \frac{1}{4\pi} \delta_+(1, 2) \cdot \varphi_0 \right\}$$

also keine Lösung besitzt.

#### 4. Die transversale Selbstenergie des Elektrons

Wir beschränken uns hier auf das Einelektronenproblem und arbeiten in zweiter BORNscher Näherung. Da die Rechnungen hier denen WENZELS (l. c.) sehr ähnlich sind, skizzieren wir sie nur.

Die Grundgleichung lautet nach Elimination der COULOMB-Anteile\*\*:

$$\vartheta_1 \Phi = \frac{e i}{\hbar c} (\gamma, \psi^r) \Phi \quad (28)$$

mit  $\gamma$  als Raumteil von  $\gamma_\nu = (\gamma_1 \dots \gamma_4) = (\gamma, \beta)$  und

$$\psi^{tr} = \sqrt{\frac{\hbar c}{(2\pi)^4}} \int d l d^3 \mathfrak{k} \sqrt{\frac{f(l)}{2 \cdot \mathfrak{k}}} \left\{ \sum_{r=2,3} a_r(l, k) e_k^{(r)} \cdot e^{i(1+l)k_\nu x_\nu} + \right. \\ \left. + \sum_{r=2,3} a_r^+(l, k) e_k^{(r)} e^{-i(1+l)k_\nu x_\nu} \right\}. \quad (29)$$

\* Das Integral rechts in (27) ist bis auf den Faktor  $(4\pi)^{-1}$  die FOURIER-Darstellung der in der Literatur mit  $\delta_+(1, 2)$  bezeichneten Wechselwirkungsfunktion. Der Faktor  $(4\pi)^{-1}$  rührt von der hier im Anschluß an WENZEL getroffenen Wahl von Heaviside-Einheiten für die Ladung her.

\*\* Die vollständige Elimination der skalaren und longitudinalen Komponenten ist hier wegen der Eichinvarianz natürlich in üblicher Weise möglich.



Wir entwickeln  $\Phi$  nach  $e^2/\hbar c$  und erhalten:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2, \quad (30a)$$

$$\vartheta_1 \Phi_0 = 0, \quad (30b)$$

$$\vartheta_1 \Phi_1 = \frac{e i}{\hbar c} (\gamma \psi^{tr}) \Phi_0, \quad (30c)$$

$$\vartheta_1 \Phi_2 = \frac{e i}{\hbar c} (\gamma \psi^{tr}) \Phi_1. \quad (30d)$$

Für  $\Phi_0$  setzen wir:

$$\Phi_0 = f(p) e^{i p_\nu x_\nu} \Omega_0 \quad (31a)$$

mit:

$$(i \gamma_\nu p_\nu + \mu) f = 0 \quad (31b)$$

(freies Elektron mit dem Impuls  $p_\nu$ , Lichtfeld im Vakuumzustand.)

Einsetzen von (31), (29) in (30c) und Anwendung des Operators  $\bar{\vartheta}_1 = \vartheta_1 - 2\mu$ , liefert:

$$\left. \begin{aligned} (\square - \mu^2) \Phi_1 = & \frac{e i}{\hbar c} \int \frac{\hbar c}{(2\pi)^4} d l d^3 \mathfrak{k} \sqrt{\frac{f(l)}{2|\mathfrak{k}|}} \times \\ & \times \bar{\vartheta}_1 \sum_{r=2,3} (\gamma e_k^{(r)}) \Omega_1^{(r)}(l, k) e^{-i(1+l)k_\nu x_\nu} f(p) e^{i p_\nu x_\nu}. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Weiter ist:

$$(\square - \mu^2) e^{-i(1+l)k_\nu x_\nu + i p_\nu x_\nu} = 2(1+l)k_\nu p_\nu e^{-i(1+l)k_\nu x_\nu + i p_\nu x_\nu}$$

wegen:

$$p_\nu^2 = -\mu^2 \quad k_\nu^2 = 0.$$

Es ist daher:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1 = & \frac{e i}{\sqrt{\hbar c}} \frac{1}{(2\pi)^2} \int d l d^3 \mathfrak{k} \sqrt{\frac{f(l)}{2|\mathfrak{k}|}} \frac{-i(1+l)\gamma_\nu k_\nu + i\gamma_\nu p_\nu - \mu}{2(1+l)k_\nu p_\nu} \times \\ & \times \sum_{r=2,3} (\gamma e_k^{(r)}) \Omega_1^{(r)}(l, k) e^{-i(1+l)k_\nu x_\nu} f(p) e^{i p_\nu x_\nu}. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Nun ist wegen (31b):

$$\{i(\gamma_\nu p_\nu - (1+l)k_\nu) - \mu\} (\gamma e_k^{(r)}) f(p) = i\{2(p, e_k^{(r)}) + (1+l)(\gamma e_k^{(r)})(\gamma_\nu k_\nu)\} f(p).$$

Aus (30d) folgt durch Anwendung von  $\bar{\vartheta}_1$ :

$$(\square - \mu^2) \Phi_2 = \frac{e i}{\hbar c} \bar{\vartheta}_1 (\gamma \psi^{tr}) \Phi_1.$$

Wir betrachten den bei der Anwendung von  $\psi^{tr}$  auf  $\Phi_1$  entstehenden Vakuumvektor, der für die transversale Selbstenergie in der  $e^2/\hbar c$ -Näherung verantwortlich ist:

$$\begin{aligned} (\gamma \psi^{tr}) \Phi_1 = & \frac{e i}{\sqrt{\hbar c}} \frac{1}{(2\pi)^2} \int d l d^3 \mathfrak{k} \frac{f(l)}{2|\mathfrak{k}|} \sum_{r=2,3} (\gamma e_k^{(r)}) \times \\ & \times i \sum_{r=2,3} \{(\gamma e_k^{(r)}) \gamma_\nu k_\nu (1+l) + 2(p, e_k^{(r)})\} \frac{e^{2i l k_\nu x_\nu}}{2(1+l)k_\nu p_\nu} \Phi_0. \end{aligned}$$

Weiter ist:

$$(\square - \mu^2) \Phi_2 = \lambda \Phi_0$$

mit:

$$\lambda = -\frac{e^2}{\hbar c} \frac{i}{(2\pi)^4} \int d\mathbf{l} d^3\mathbf{k} \frac{f(l)}{4|\mathbf{k}|(1+l)} \frac{i\gamma_\nu \mathbf{p}_\nu + 2il\gamma_\nu \mathbf{k}_\nu - \mu}{k_\nu p_\nu} \times \\ \times \left\{ (1+l) \gamma_\nu k_\nu + 2 \sum_{r=2,3} (\gamma_r e_k^{(r)}) \sum_{r=2,3} (p_r e_k^{(r)}) \right\} e^{2il k_\nu x_\nu}.$$

Den Integranden der letzten Formel formen wir um:

$$(i\gamma_\nu p_\nu + 2il\gamma_\nu k_\nu - \mu) \left\{ (1+l) \gamma_\nu k_\nu + 2 \sum_{r=2,3} (\gamma_r e_k^{(r)}) \sum_{r=2,3} (p_r e_k^{(r)}) \right\} \\ = 4il\gamma_\nu k_\nu \sum_{r=2,3} (\gamma_r e_k^{(r)}) \sum_{r=2,3} (p_r e_k^{(r)}) + (i\gamma_\nu p_\nu - \mu) \gamma_\nu k_\nu (1+l) + \\ + (i\gamma_\nu p_\nu - \mu) \sum_{r=2,3} (\gamma_r e_k^{(r)}) \sum_{r=2,3} (p_r e_k^{(r)}).$$

Diese drei Glieder ergeben drei Integrale, die wir einzeln betrachten:

Das erste Glied ergibt:

$$1. \text{ Glied} \sim \int d\mathbf{l} d^3\mathbf{k} \frac{l \cdot f(l)}{|\mathbf{k}|(1+l)} \cdot \frac{\gamma_\nu k_\nu}{p_\nu k_\nu} \sum_{r=2,3} (\gamma_r e_k^{(r)}) \cdot \sum_{r=2,3} (p_r e_k^{(r)}) e^{2il k_\nu x_\nu}.$$

Es genügt hier die  $|\mathbf{k}|$ -Integration alleine zu betrachten. Bei festgehaltener Richtung  $e_k$  ergibt sich also:

$$1. \text{ Glied} \sim \int d\mathbf{l} \cdot \frac{l f(l)}{1+l} \int_0^\infty |\mathbf{k}| d|\mathbf{k}| \int F(u) e^{2il \cdot \mathbf{k} \cdot \{x|u - ct\}} du.$$

Dabei soll  $F(u) du$  die noch übrigbleibende Winkelintegration andeuten.

Es folgt durch Ausführen der  $|\mathbf{k}|$ -Integration:

$$1. \text{ Glied} \sim \int d\mathbf{l} \frac{f(l)}{l(1+l)} \cdot \int du \frac{F(u)}{(|x|u - ct)^2}.$$

Hier haben wir alle unwesentlichen Faktoren weggelassen. Die Integration über  $l$  liefert nun nach unseren Regeln Null. Daher:

$$\text{Erstes Glied} = 0.$$

Das zweite Glied ergibt:

$$2. \text{ Glied} \sim \int d\mathbf{l} d^3\mathbf{k} \frac{f(l)}{|\mathbf{k}|} \cdot (i\gamma_\nu p_\nu - \mu) \cdot \frac{\gamma_\nu k_\nu}{p_\nu k_\nu} e^{2il k_\nu x_\nu}.$$

Nach WENZEL kann man den Integranden leicht umformen und es wird:

$$2. \text{ Glied} \sim \int d\mathbf{l} d^3\mathbf{k} \frac{f(l)}{|\mathbf{k}|} e^{2il k_\nu x_\nu}.$$

Hier liefert die Integration nach  $|\mathbf{k}|$  (wir bezeichnen wieder die Winkelintegration mit  $\int (du)$ :

$$2. \text{ Glied} \sim \int d\mathbf{l} \frac{f(l)}{l^2} \cdot \int du \frac{1}{(|x|u - ct)^2}.$$

Nach unseren Regeln bezüglich der  $l$ -Integration ergibt sich:

$$\lim \int dl \frac{f(l)}{l^2} = \int \frac{1+l}{l^2} \delta(l) dl \equiv \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{dl}{l^3} + \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{dl}{l^2} = 0.$$

Daher:

$$\text{Zweites Glied} = 0.$$

Das dritte Glied gibt:

$$3. \text{ Glied} \sim \int dl d^3 \mathfrak{k} \frac{f(l)}{|\mathfrak{k}|(1+l)} \frac{i \gamma_\nu \mathfrak{p}_\nu - \mu}{\mathfrak{p}_\nu \mathfrak{k}_\nu} \sum_{r=2,3} (\gamma, e_k^{(r)}) \sum (\mathfrak{p}, e_k^{(r)}) e^{2il \mathfrak{k}_\nu x_\nu}.$$

Wird hier wieder bei konstanter Richtung  $e_k$  von  $\mathfrak{k}$  integriert, so ergibt sich:

$$3. \text{ Glied} \sim \int dl \frac{f(l)}{l(1+l)} \cdot \int du \frac{F(u)}{|x|u - c t}.$$

Also ebenfalls:

$$\text{Drittes Glied} = 0.$$

Das Resultat unserer Betrachtungen ist also:

$$\lim \lambda = 0.$$

Damit ist die Theorie in der  $e^2/\hbar c$ -Näherung vollständig frei von Divergenzen.

Herrn Professor WALCHER danke ich für die Ermöglichung der Arbeit in seinem Institut.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Professor BOPP (München) für die kritische Durchsicht des ersten Teiles der Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für ein Stipendium ausdrücken.

### Literatur

- [1] BETHE u. SALPETER: Phys. Rev. **88**, 1411 (1952). — [2] BLEULER: Helv. phys. Acta **23**, 567 (1950). — [3] BOPP: Ann. Physik **42**, 939 (1942). — [4] DANCOFF: Phys. Rev. **78**, 382 (1950). — [5] DIRAC: Ann. Inst. Poincaré **9**, 13 (1939). — [6] DIRAC, FOCK u. PODOLSKY: Phys. Z. Sowjet. **2**, 468 (1932). — [7] FEYNMAN: Phys. Rev. **74**, 939 (1948). — [8] FEYNMAN: Phys. Rev. **76**, 769 (1949). — [9] GUPTA: Proc. Phys. Soc. Lond. **63**, 681 (1950). — [10] HEITLER: Quantumtheory of Radiation, 3. Aufl., S. 67. Oxford: Clarendon Press 1954. — [11] HÖNL: Ergebn. exakt. Naturw. **26**, 291 (1952). — [12] JORDAN u. FRAHN: Z. Naturforsch. **8a**, 620 (1949). — [13] PAULI and VILLARS: Rev. Mod. Phys. **21**, 434 (1949). — [14] SÜSSMANN: Einführung in die Quantenelektrodynamik. Inst. für theor. Phys. der Freien Univ. Berlin. — [15] TAMM: J. Phys. USSR. **9**, 449 (1945). — [16] WENZEL: Einführung in die Quantentheorie der Wellenfelder, S. 45, 78, 146 u. 148. Wien: Franz Deuticke 1943.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

## Erzeugung eines Wasserstoffatomstrahles mit gleichgerichteten Kernspins \*

Von

G. CLAUSNITZER, R. FLEISCHMANN und H. SCHOPPER

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 14. Oktober 1955)

Durch Aufspaltung eines H-Atomstrahles in einem magnetischen Vierpolfeld und Ausblendung einer der vier Komponenten erhält man H-Atome mit gleichgerichteten Kernspins. Das Vierpolfeld besitzt an der Stelle des Atomstrahles ein annähernd verschwindendes Magnetfeld bei nicht verschwindendem Feldgradienten. Im Gegensatz zum STERN-GERLACH-Versuch befinden sich die Atome in einem so schwachen Magnetfeld, daß Kernspin und Hüllenspin noch gekoppelt sind. Bei der hier verwendeten nichtfokussierenden Aufspaltung werden die vier Hyperfeinstrukturkomponenten auch ohne Monochromasierung so weit getrennt, daß man eine davon mit einer mechanischen Blende auswählen kann. Durch nachträgliche Ionisation der H-Atome dürfte es möglich sein, polarisierte Protonen zu erzeugen.

### 1. Problemstellung

Atome mit verschiedenen  $z$ -Komponenten des Spins der *Hülle* können mit Hilfe des STERN-GERLACH-Versuches getrennt werden. Er ist jedoch nur mit elektrisch neutralen Teilchen durchführbar. Bei Verwendung geladener Teilchen tritt außer der magnetischen Kraft auch die LORENTZ-Kraft auf, wodurch eine Trennung der einzelnen Komponenten vereitelt wird<sup>1</sup>. Einen STERN-GERLACH-Versuch mit Protonen auszuführen, erscheint daher nicht möglich.

Es dürfte jedoch gelingen, polarisierte Protonen auf einem Umweg zu erhalten. In einem schwachen Magnetfeld lassen sich neutrale H-Atome so aufspalten, daß sie nicht nur nach der  $z$ -Komponente des Hüllenspins, sondern auch nach derjenigen des Kernspins getrennt werden<sup>2</sup>. Wählt man durch eine Blende eine Komponente mit einheitlichem Kernspin aus und ionisiert die Atome z. B. durch Elektronenstoß, dann ist zu erwarten, daß man polarisierte Protonen erhält, da die bei der Ionisation neben der COULOMB-Wechselwirkung gleichzeitig vor-

\* Vorgetragen auf der Tagung der Bayerischen Physikalischen Gesellschaft. Phys. Verh. **6**, 106 (1955).

<sup>1</sup> PAULI, W.: Helv. phys. Acta **5**, 179 (1932). Rapport du conseil-Solvay 1930 (Das magnetische Elektron).

<sup>2</sup> RABl, I. I.: Phys. Rev. **46**, 157 (1934).

handene magnetische nicht ausreicht, um die Spineinstellung der Protonen wesentlich zu ändern<sup>3</sup>.

Die polarisierten Protonen lassen sich beschleunigen, ohne daß die Polarisation zerstört wird<sup>4</sup>. Benützt man zur Auslösung von Kernreaktionen polarisierte Protonen, dann ergeben sich z. B. bei der Analyse der Winkelverteilungen wesentliche Vereinfachungen, die insbesondere Aussagen über die spinabhängigen Kernkräfte ermöglichen.

## 2. Die Aufspaltung der H-Atome im Magnetfeld

Beim H-Atom tritt zum Hüllenspin  $J = \frac{1}{2}$  (Grundzustand) der des Kerns  $I = \frac{1}{2}$  hinzu. Im Magnetfeld ergeben sich hieraus vier Kombinationen von Einstellungsmöglichkeiten mit vier verschiedenen effektiven magnetischen Momenten des Gesamtatoms<sup>5</sup> (Fig. 1).

Einheitliche Kernspinrichtungen enthalten nur die Komponenten (1) und (4), und zwar (1) parallele und (4) antiparallele Einstellung zum Magnetfeld. Zur Herstellung polarisierter Protonen muß also erst einmal eine der beiden Komponenten von den anderen räumlich hinreichend weit getrennt werden, so daß eine Auswahl mit einer mechanischen Blende möglich ist.

Prinzipiell wäre es möglich, eine räumliche Trennung der vier Komponenten mit einer Anordnung zu erreichen, wie sie von RABI und Mitarbeitern verwendet wird<sup>6</sup>. Dabei würde man aber wegen der notwendigen feinen Ausblendung und der Geschwindigkeitsmonochromasierung nur geringe Intensitäten erhalten, und die Justierung bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Darum erschien es günstiger, eine andere Feldform zu wählen, bei der diese Nachteile vermieden sind, die aber andererseits nicht dazu geeignet zu sein braucht, um magnetische Momente genau zu messen. Anzustreben ist ein Feld, dessen Feldstärke klein (nach Möglichkeit Null) ist (vgl. Fig. 1), das aber einen möglichst großen Feldgradienten besitzt, da die Aufspaltung dazu proportional ist.

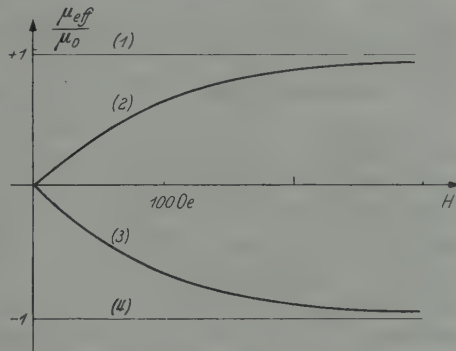


Fig. 1. Magnetisches Moment des H-Atoms als Funktion der Magnetfeldstärke ( $\mu_{\text{eff}}$  = Komponente von  $\mu$  in Feldrichtung;  $\mu_0$  = Bohrsches Magneton)

<sup>3</sup> MOTT, N. F., u. H. S. W. MASSEY: The Theory of Atomic Collisions S. 65. 1949.

<sup>4</sup> TOLHOEK, H. A., u. S. R. DE GROOT: Physica, Haag **17**, 1, 17 (1951).

<sup>5</sup> KOPFERMANN, H.: Kernmomente, S. 150. 1940.

<sup>6</sup> RABI, I. I., u. V. W. COHEN: Phys. Rev. **46**, 707 (1934).



Die günstigste Feldform erhält man auf Grund folgender Überlegung: Im materiefreien Raum zwischen den Polschuhen läßt sich  $\mathfrak{H}$  gewinnen aus

$$\mathfrak{H} = -\operatorname{grad} \varphi,$$

wobei  $\varphi$  der Realteil einer beliebigen analytischen Funktion  $F$  ist. Für den Betrag von  $\mathfrak{H}$  gilt dann

$$H = F'(z), \quad \text{mit } z = x + iy.$$

Um einen Überblick über die möglichen Feldformen zu gewinnen, ist es zweckmäßig,  $F(z)$  in eine Reihe zu entwickeln und die einzelnen Glieder zu diskutieren.

$$F(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + \dots$$

Fordert man, daß  $H=0$  sein soll an der Stelle des Atomstrahles ( $z=0$ ), dann wird  $a_1=0$  sein.

Die folgenden Glieder liefern  $H=2a_2 r$  bzw.  $H=3a_3 r^2$  und  $\operatorname{grad} H=2a_2$  bzw.  $\operatorname{grad} H=6a_3 r$ . Für die hier vorliegenden Zwecke ist es am günstigsten,  $H$  proportional  $r$  zu wählen, da man bei dieser Feldform für die Komponenten mit konstanten magnetischen Momenten an allen Raumpunkten die gleiche Kraft erhält (vgl. Abschnitt 4). Die zu diesem Feld gehörigen Feldlinien genügen den Gleichungen  $x \cdot y = \text{konst.}$  und die Äquipotentiallinien sind Hyperbeln mit den Gleichungen  $x^2 - y^2 = \text{konst.}$  Schickt man also einen  $H$ -Atomstrahl entlang der Mittellinie (s. Fig. 2) durch das Vierpolfeld, so können wir eine zylindersymmetrische Aufspaltung erwarten, wobei die Komponenten (1) und (2) verschieden stark abgelenkt werden.

### 3. Experimentelle Anordnung

Die technische Ausführung des Magnetfeldes zeigt Fig. 2. Gegenüber der idealen Anordnung mit hyperbelförmigen Polschuhen ergibt diese Form einen größeren Feldgradienten am Ort des Atomstrahls und besitzt einen geringeren Pumpwiderstand. Die Feldlinien sind schon in geringem Abstand von den Polschuhen hyperbelförmig. Bei einem Spulenstrom von 1 A ist  $\operatorname{grad} H \approx 4000 \text{ Oe/cm}$ .

Die Wasserstoffatome werden in einem Woodschen Gasentladungsrohr<sup>7</sup> von 5 m Länge erzeugt. Durch das Rohr wird während des Betriebes dauernd Wasserstoff aus einem Elektrolyseapparat gepumpt. Außerdem wird noch Wasserdampf zur Erhöhung des Dissoziationsgrades zugefügt. Durch die Öffnung  $A$  (Fig. 3) von 0,2 mm Durchmesser treten H-Atome mit thermischer Geschwindigkeit in das Hoch-

<sup>7</sup> WOOD: Phil. Mag. (6) 42, 729 (1921). Vgl. BONHOEFFER, K. F.: Ergebn. exakt. Naturw. 6, 201 (1927).

vakuum ein. Durch die Blende *B* (0,2 bis 0,5 mm Durchmesser) wird der Strahl begrenzt, bevor er in den Magnetaum eintritt. Um die Laufstrecke zwischen *A* und *B* möglichst gut zu evakuieren, wurde sie durch eine Blende geteilt, wobei der kürzere Weg (etwa 1 cm) in einem relativ hohen Restgasdruck ( $10^{-4}$  Torr) zurückgelegt wird. Über der zweiten Pumpe herrscht ein Druck von  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr. Der Magnetaum wird von einer dritten Pumpe auf  $10^{-6}$  Torr evakuiert. An allen Stellen wurden Öldiffusionspumpen hoher Sauggeschwindigkeit (Leybold OT100) verwendet. Zur Erreichung der oben angegebenen Drücke mußten Kühlfallen mit flüssiger Luft eingeschaltet werden.

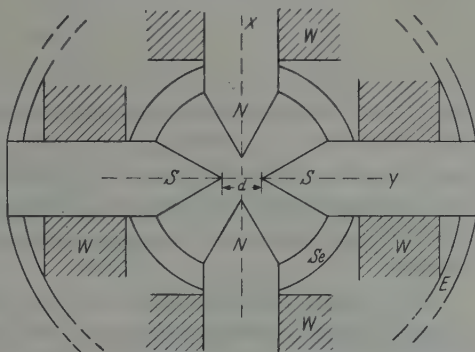


Fig. 2. Technische Ausführung des magnetischen Vierpolfeldes. *N*, *S* Polschuhe; *W* Wicklungen; *Se* Segmente zur vakuumdichten Begrenzung des Strahlraumes; *d* = 4 mm; *E* Eisenjoche

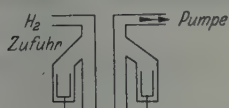


Fig. 3. Schematischer Aufbau der Apparatur. *A* Austrittsöffnung, dann Vorblende, *B* strahlbegrenzende Blende, *P* Anschlüsse der Pumpen

das entstehende Oxyd auf einer kalten Glasplatte auffängt. Gelbes Molybdänoxyd wird von atomarem Wasserstoff zu blauem Molybdänoxyd reduziert. Man erhält mit diesem integrierenden Detektor direkt ein blaues Bild des Atomstrahles auf gelbem Grund.

<sup>8</sup> WREDE, E.: Z. Physik **41**, 569 (1927).

#### 4. Berechnung der Aufspaltung

Die ablenkende Kraft ist gegeben durch

$$\mathfrak{K} = \text{grad}(\mu_{\text{eff}} \cdot H).$$

Da die Feldstärke  $H$  proportional  $r$  ist, ist für die Komponente (1) und (4) die Kraft räumlich konstant und immer radial gerichtet; (1) wird also zu größeren  $r$ -Werten (nach außen), (4) zu kleineren  $r$ -Werten (nach innen) abgelenkt. Für die Komponenten (2) und (3) erhalten wir für kleine Felder  $H$  (solange  $\mu_{\text{eff}}$  proportional  $H$  ist) eine ablenkende Kraft, die proportional  $r$  ist; (2) wird nach außen, (3) nach innen abgelenkt\*.

Die exakte Berechnung der Intensitätsverteilung würde einen zu großen Rechenaufwand erfordern. Mit der Vereinfachung, daß der Atomstrahl aus *parallel* fliegenden Teilchen besteht, die gleichmäßig über den Strahlenquerschnitt verteilt sind, läßt sich eine brauchbare Näherung erzielen, da die Winkeldivergenz des Atomstrahles sehr klein ist. Unter dieser Voraussetzung wurden die Intensitätsverteilungen der nach *außen* abgelenkten Komponenten (1) und (2) für verschiedene Felder und verschiedene Blendendurchmesser berechnet (thermische H-Atome, 300° K).

Die Atome der Komponente (1) mit  $\mu_{\text{eff}} = +\mu_0$  erfahren im inhomogenen Magnetfeld eine Ablenkung  $s$

$$s = \frac{c_1}{v^2}, \quad c_1 = \frac{\mu_0 \text{grad } H}{2m} l^2$$

( $l$  = Länge des Magnetfeldes,  $m$  = Masse der Atome).

Jeder Geschwindigkeit  $v$  entspricht eine Ablenkung  $s$  von  $r_0$  nach  $r$ , wobei  $r_0$  der Abstand der Atome von der Achse vor dem Eintritt in das Magnetfeld ist. Transformiert man die Verteilungsfunktion von  $v$  (MAXWELL-Verteilung) auf  $s$ , so erhält man die Anzahl der Teilchen, die eine Ablenkung zwischen  $s$  und  $s + ds$  erfahren. Jede Stelle  $r_0$  liefert einen Beitrag zur Intensität an der Stelle  $r$ , so daß über  $r_0$  von 0 bis  $a$  integriert werden muß, wobei  $2a$  der Strahldurchmesser ist. Dann erhält man für die Teilchenzahl/Fläche an der Stelle  $r$  bezogen

\* Während der Durchführung dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von PAUL und BENNEWITZ [BENNEWITZ, H. G., u. W. PAUL, Z. Physik **139**, 489 (1954)], in der die gleiche Feldform benutzt wird, jedoch mit dem Ziel, magnetische Kernmomente zu bestimmen. Dazu wird benutzt, daß die Komponenten (2) und (3) für kleine Feldstärken eine zu  $r$  proportionale Kraft erfahren. Dadurch wird eine fokussierende Abbildung einer dieser Komponenten möglich, wenn eine zusätzliche Geschwindigkeitsmonochromasierung durchgeführt wird. Die hier für die Erzeugung von polarisierten Protonen allein interessierenden Komponenten (4) bzw. (1) werden dort ausgeblendet bzw. laufen auf die Polschuhe auf.

auf die Teilchenzahl/Fläche vor Eintritt ins Magnetfeld  $N_0$ .

$$\frac{N(r)}{N_0} = \begin{cases} \frac{1}{\alpha^2} e^{-\alpha \frac{c_1}{r}} & r < a \\ \frac{1}{\alpha^2} e^{-\alpha \frac{c_1}{r}} - \frac{1}{\alpha} \left( \frac{1}{\alpha} + \frac{c_1}{r-a} - \frac{c_1}{r} \right) e^{-\alpha \frac{c_1}{r-a}} & r > a \end{cases}$$

$$\alpha = \frac{m}{2kT} \quad c_1 = \frac{\mu_0 \text{grad } H}{2m} l^2.$$

Die Verteilung für  $r > a$  wird gegeben durch die Differenz zweier  $e$ -Funktionen (Fig. 4), wovon die zweite um  $a$  verschoben ist. Das Maximum der Funktion liegt zwischen  $r=a$  und  $r=2a$ . Die Komponente (1) bildet also einen Ring.

Für die Atome der Komponente (2) ist die ablenkende Kraft für kleine Feldstärken proportional  $r$  (Fig. 4), d.h. es gilt die Bewegungsgleichung

$$m\ddot{r} = \text{grad}(\mu_{\text{eff}} \cdot H) = c_2 \cdot r.$$

Ihre Lösung lautet:

$$r = r_0 \cdot \mathfrak{C}0 \left[ \sqrt{\frac{c_2}{m}} \frac{l}{v} \right].$$

Aus dieser Lösung sieht man, daß für einheitliches  $v$  die primäre Verteilung  $N(r_0)$  (Rechteck) ihrer Form nach erhalten bleibt, aber je nach der Geschwindigkeit  $v$  mehr oder weniger auseinandergezogen wird.

Überlagert man solche Rechtecke für verschiedene  $v$  mit der MAXWELL-Verteilung als Gewicht, so erhält man die Verteilung (2) in Fig. 4. Die dabei auftretende Integration läßt sich nur numerisch ausführen.

Aus den graphischen Darstellungen sieht man, daß sich die Komponenten (1) und (2) recht gut trennen lassen, wenn man eine kleine Blende ( $2a=0,2$  mm) verwendet. Aber auch bei großer Blende ( $2a=0,5$  mm) ist noch eine teilweise Trennung vorhanden.

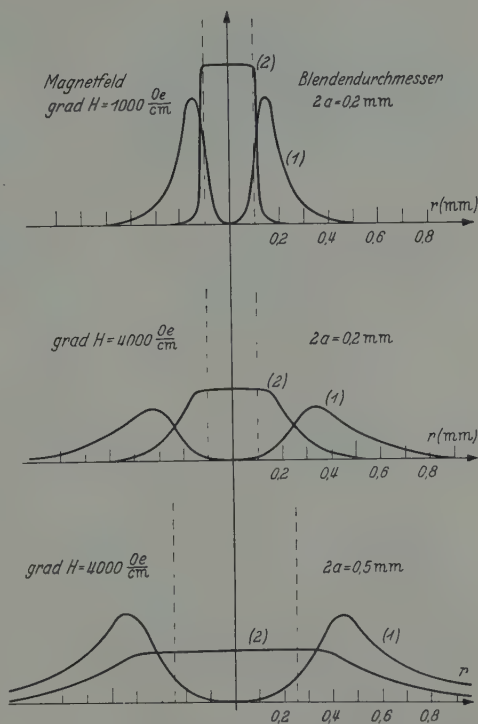


Fig. 4. Berechnete Intensitätsverteilung der Komponenten (1) und (2) für verschiedene Magnetfeldstärken und verschiedene Durchmesser der Blende  $B$

Aus Intensitätsgründen wurden die Aufnahmen (Fig. 5) mit der großen Blende ( $2a = 0,5 \text{ mm}$ ) gemacht. Die Belichtungszeit betrug pro Aufnahme 5 Std.

Die erhaltenen Aufspaltungsbilder entsprechen der Erwartung. Blendet man nun z.B. bei einer Feldstärke entsprechend Aufnahme *e* die Komponenten (2), (3) und (4) (mittlerer dunkler Punkt in *e*) aus, so daß nur die Atome der Komponenten (1) (Ring) weiterfliegen können, so hat man Wasserstoffatome mit vorwiegend einer Kernspinrichtung.

Eine weitere Möglichkeit wäre nicht die nach außen abgelenkte Komponente (1), sondern die auf den Feldnullpunkt abgelenkte Komponente (4) weiter zu verwenden. Bei

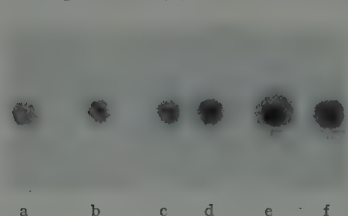


Fig. 5 a—f. Aufspaltungsbilder. a Ohne Feld; b schwaches Feld, so daß (2) und (3) nicht abgelenkt werden, (4) dagegen schon konzentriert ist; c und d wachsende Feldstärke; e hier hat sich (1) von den übrigen gelöst und einen Ring gebildet; f Kontrollaufnahme ohne Feld

einem mittleren Feld (entsprechend Aufnahme b), wo (4) schon konzentriert, (2) und (3) dagegen noch unabgelenkt bleiben, erreicht man weitgehende Trennung. Wählt man mit einer Lochblende die Komponente (4) aus, so ist der Anteil der Fremdkomponenten etwa gleich dem Flächenverhältnis der Lochblendenfläche zum Atomstrahlquerschnitt, in unserem Fall kleiner als 3%. Wie weit sich bei dieser

Komponente depolarisierende Einflüsse

(weil sie im Gebiet  $H \approx 0$  läuft, und deshalb nichtadiabatische Übergänge wahrscheinlich sind) bemerkbar machen, wird gegenwärtig mit Hilfe eines zweiten Vierpolfeldes untersucht.

Aus den Druckverhältnissen vor und hinter der Austrittsöffnung *A* kann man die Teilchenzahl/sec grob schätzen. Man erhält am Atomstrahlende etwa  $10^{11}$ -Teilchen/sec. Durch die Aufspaltung geht eine Zehnerpotenz verloren. Falls es gelingt, 1% der H-Atome zu ionisieren, so könnte man etwa  $10^8$  polarisierte Protonen/sec erhalten. Bei der Polarisation von Protonen durch Streuung erhält man wesentlich kleinere Intensitäten.



Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

## Messung des $f$ -Wertes der Pb I-Resonanzlinie

$$\lambda = 2833 \overset{\circ}{\text{\AA}}^*$$

Von

HANS DIETRICH ENGLER\*\*

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. November 1955)

Aus Absorptionsmessungen wurde mit Hilfe eines Blei-Atomstrahls als Absorber die Oszillatorenstärke der Pb-Resonanzlinie  $\lambda = 2833 \overset{\circ}{\text{\AA}}$  zu  $f = 0,60 \pm 0,10$  bestimmt.

### A. Einleitung

Oszillatorenstärken ( $f$ -Werte) von Bleilinen sind bisher nicht gemessen worden. Auch eine Berechnung von Oszillatorenstärken ist nur für die leichteren Elemente erfolgt, für die sich die Eigenfunktionen noch gut angeben lassen. Aus diesem Grunde wird hier die Messung des  $f$ -Wertes der Pb I-Resonanzlinie  $\lambda = 2833 \overset{\circ}{\text{\AA}}$  vorgelegt.

Die Oszillatorenstärke eines optischen Überganges läßt sich aus einer Absorptionsmessung gewinnen, wenn die Zahl der absorbierenden Teilchen, das Spektrum des eingestrahlten Lichtes und die Form der Absorptionslinie bekannt sind. Dabei wird jedoch die Bestimmung der Teilchenanzahl aus einer Temperaturmessung unter Benutzung der Dampfdruckkurve unsicher, falls zur Verdampfung der absorbierenden Substanzen höhere Temperaturen benötigt werden.

Die von WESSEL und von KOPFERMANN und WESSEL [4], [1] für die  $f$ -Wert-Messung an Ba- und Fe-Linien verwendete Methode, die einen Atomstrahl als Absorber benutzt und die Teilchendichte durch Wägung bestimmt, umgeht diese Schwierigkeiten. Aus dem gleichen Grunde wurde diese Methode in etwas abgewandelter Form zur Messung des  $f$ -Wertes der Pb I-Resonanzlinie herangezogen. Die Änderungen waren notwendig, weil die Messungen an der Pb I-Resonanzlinie dadurch erschwert werden, daß sie im Ultravioletten liegt und außerdem eine Hyperfeinstruktur aufweist.

### B. Meßverfahren

Aus dem in einer Hohlkathode erzeugten Pb-Spektrum wurde die Linie  $\lambda = 2833 \overset{\circ}{\text{\AA}}$  mit Hilfe eines UV-Spektrographen isoliert und ihre

\* Diss. Göttingen 1955.

\*\* Gegenwärtige Adresse: I. Physikalisches Institut der Universität Heidelberg, Philosophenweg 12.

Gesamtintensität mit einem Photo-Multiplier gemessen. Zwischen Hohlkathode und Spektrographen war als Absorber der Blei-Atomstrahl geschaltet, der aus der breiten Resonanzlinie eine schmale Absorptionslinie herausabsorbierte. Der Atomstrahl dampfte auf eine elektrische Waage auf. Aus Wägung der aufgedampften Masse und pyrometrischer Temperaturbestimmung am Atomstrahl-ofen ließ sich die Teilchendichte der absorbierenden Bleiatome gewinnen. Die Absorption ergab sich aus dem mit Photo-Multiplier registrierten Intensitätsverlust bei Zwischenschalten des Atomstrahls. Die Form der Absorptionslinie läßt sich dabei aus den geometrischen Daten des Atomstrahls und der Temperatur des Ofens berechnen.

Die notwendige Kenntnis der Form der Primärlinie konnte nicht wie bei KOPFERMANN und WESSEL aus FABRY-PEROT-Interferometeraufnahmen gewonnen werden. Voraussetzung für eine genügende Genauigkeit dieses interferometrischen Verfahrens ist nämlich, daß die Apparatbreite des FABRY-PEROT-Interferometers klein gegen die wirkliche Linienbreite bleibt. Da die PbI-Resonanzlinie weit im ultravioletten Spektralbereich liegt, läßt sich für sie diese Bedingung mit den üblichen Aluminium-Verspiegelungen nicht einhalten. Erschwert wird die Situation noch dadurch, daß die Hyperfeinstruktur der Linie sich über ein Dispersionsgebiet von etwa  $450 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  erstreckt, so daß die Apparatbreite auch durch Wahl größerer Etalonringe nicht herabgesetzt werden kann.

Das hier neu angewendete Verfahren zur Bestimmung der Form der Primärlinie besteht darin, daß bei festen Ofentemperaturen Messungen der relativen Absorption in Abhängigkeit von der Hohlkathoden-Stromstärke vorgenommen wurden. Aus diesen Meßwerten wurde jeweils auf die Hohlkathoden-Stromstärke 0, d.h. auf eine reine, durch Zimmertemperatur bestimmte, DOPPLER-Form der Linie ohne Selbstabsorption, extrapoliert.

### C. Versuchsaufbau

In einer Aluminium-Hohlkathode mit Bleifüllung wurde das Pb-Spektrum angeregt. Argon mit einem Gasdruck von etwa 0,1 Torr bildete das Trägergas.

Als Zerleger diente ein Zweiprismen-Quarzspektrograph von Steinheil, der in dem benutzten Spektralgebiet eine Dispersion von  $10 \text{ Å/mm}$  besaß. Die gewünschte Linie  $\lambda = 2833 \text{ Å}$  wurde ausgeblendet und ihre Gesamtintensität mit einem Photo-Multiplier (RCA 1P 28) und anschließendem Gleichstromverstärker gemessen.

Atomstrahlapparat und elektrische Waage entsprachen der von PAUL und WESSEL [3] beschriebenen Anordnung. Die Hohlkathode wurde auf den Atomstrahl abgebildet, um genügend Intensität zu erhalten. Das Blei wurde aus einem Silberstahl-Ofen verdampft. Die

Ofentemperatur konnte mit einem pyrometrisch geeichten Thermoelement gemessen werden.

Das Öffnungsverhältnis des Atomstrahls betrug 1:2,48. Zur Messung der Primärintensität wurde der Atomstrahl mit einer Klappe abgedeckt.

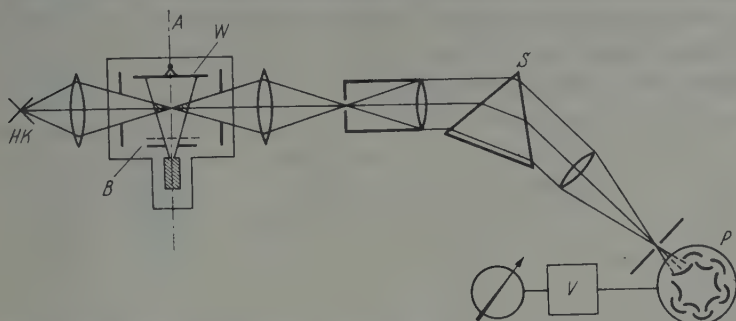


Fig. 1. Versuchsaufbau (schematisch). HK Hohlkathode; A Atomstrahlapparat; W Waage; B Blendensystem mit Abdeckklappe; S Spektralapparat; P Photo-Multiplier; V Verstärker

Die Massenbelegungen der Waage waren mit Hilfe eines 8,6 m langen Lichtzeigers, der von einem kleinen Drehspiegel an der Waagenachse

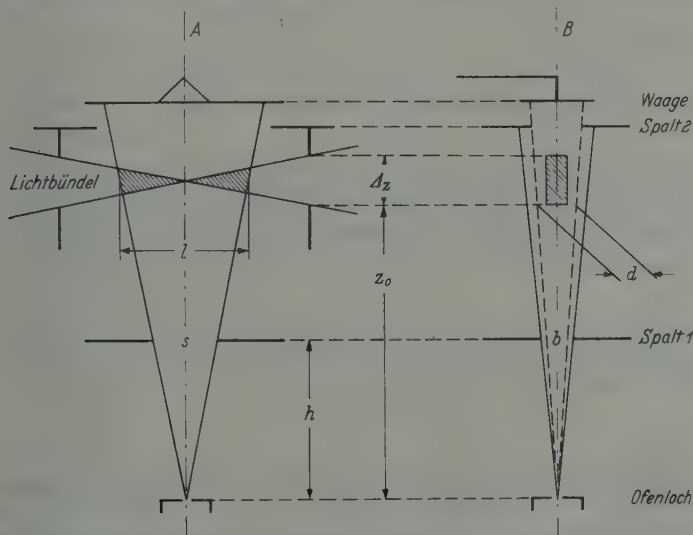


Fig. 2. Atomstrahl-Blendensystem. A Ansicht quer zum optischen Strahlengang. B Ansicht in Absorptionsrichtung. Abmessungen (in cm):  $b = 0,31$ ;  $d = 0,39$ ;  $l \approx 2,6$ ;  $s = 1,29$ ;  $h = 3,2$ ;  $z_0 = 5,9$ ;  $\Delta z = 1,0$

ausgelenkt wurde, abzulesen. Die Eichung erfolgte mittels Wollaston-draht-Stückchen von  $15 \mu \text{ Ø}$  in der von PAUL und WESSEL angegebenen Weise. Die Empfindlichkeit der Waage betrug etwa  $1 \cdot 10^{-6} \text{ g/Skt}$  bei einer Ablesegenauigkeit von  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ .

## D. Zur Theorie

Die Pb I-Resonanzlinie  $\lambda = 2833 \text{ \AA}$  stellt den Übergang  $6s^2 6p 7s \text{ } ^3P_1 - 6s^2 6p 7s \text{ } ^3P_1$  dar. Magnetische Kernmomentaufspaltung des oberen Terms beim ungeraden Isotop (Pb 207, Kernspin  $I = \frac{1}{2}$ ) und Isotopieverschiebung zwischen den 4 Pb-Isotopen (Massenzahlen: 204, 206, 207, 208) führen zu der in Fig. 3 gezeichneten Hyperfeinstruktur der in der Hohlkathode erzeugten Spektrallinie.

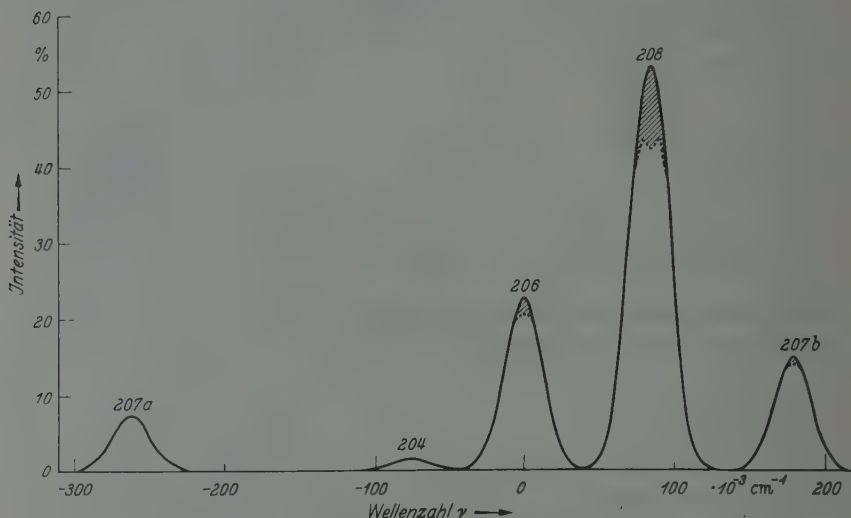


Fig. 3. Hyperfeinstruktur der eingestrahnten Pb-Linie  $\lambda = 2833 \text{ \AA}$ . Ausgezogene Umrandung: Linie ohne Absorption. Die Linienform ist entsprechend der errechneten DOPPLER-Verteilung bei Zimmertemperatur (Hohlkathodenstrom = 0) gezeichnet. Schraffiert: Linie bei 5,6% Gesamtabsorption, entsprechend der benutzten maximalen Atomstrahlendichte (vgl. Messung Nr. 9 in Tabelle 1). Die Form der Absorptionslinie ist aus den Atomstrahlendaten berechnet. Relative Intensitäten der Hyperfeinstruktur, gewonnen aus den Isotopenmischungsverhältnissen:  $\gamma_{204} = 0,015$ ;  $\gamma_{206} = 0,226$ ;  $\gamma_{208} = 0,532$ ;  $\gamma_{207a} = 0,075$ ;  $\gamma_{207b} = 0,151$

Solange keine merkliche Überlappung der einzelnen  $n$  Primärkomponenten

$$I_{on} = \int_{-\infty}^{+\infty} i_{on}(\nu) d\nu \quad (1)$$

auftritt, entstehen daraus bei Absorption die zugehörigen Komponenten

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} i_n(\nu) d\nu \quad (2)$$

durch die Beziehung

$$i_n(\nu) = i_{on}(\nu) e^{-\kappa_n(\nu) \cdot l}, \quad (3)$$

wobei die  $\kappa_n$  die jeweiligen zur  $n$ -ten Komponente gehörigen Absorptionskonstanten und  $l$  die Länge der Absorptionsschicht bedeuten.

Experimentell wird jedoch die Linienstruktur nicht aufgelöst, sondern die Gesamtabsorption in der Form

$$A = \frac{\sum_n I_{on} - \sum_n I_n}{\sum_n I_{on}} \quad (4)$$

gemessen. Dieser Ausdruck läßt sich für den Fall, daß Primär- und Absorptionslinien die Form einer GAUSS-Verteilung haben\*, in der von KOPFERMANN und WESSEL [1] angegebenen Weise behandeln, wenn man berücksichtigt, daß der Intensitätsanteil  $I_{on}$  der  $n$ -ten Komponente an der Gesamtintensität  $I_0$  der Linie durch den Bruchteil  $\gamma_n$  der insgesamt beteiligten Pb-Atome gegeben ist (vgl. Fig. 3):

$$I_{on} = \gamma_n \cdot I_0 \quad \left( \sum_n \gamma_n = 1 \right). \quad (5)$$

Ebenso gilt für die Absorptionskonstanten:

$$\kappa_n = \gamma_n \cdot \kappa. \quad (6)$$

Man erhält dann ganz analog die Gesamtabsorption:

$$A = \frac{\sqrt{\pi} e^2 N l f \alpha}{m c} \cdot \left\{ \frac{\sum_n \gamma_n^2}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{\beta^2}}} - \frac{C \sum_n \gamma_n^3}{2! \sqrt{2 + \frac{\alpha^2}{\beta^2}}} + \frac{C^2 \sum_n \gamma_n^4}{3! \sqrt{3 + \frac{\alpha^2}{\beta^2}}} - \dots \right\}. \quad (7)$$

Darin bedeuten:

- $e$  = Elementarladung,
- $N$  = Teilchendichte im Atomstrahl,
- $l$  = Länge des Absorptionsweges,
- $f$  = Oszillatorenstärke,
- $m$  = Elektronenmasse,
- $c$  = Lichtgeschwindigkeit,
- $2 \sqrt{\ln 2} / \alpha = \delta_{v_1}$  = DOPPLER-Halbwertsbreite der Primärlinie,
- $2 \sqrt{\ln 2} / \beta = \delta_{v_2}$  = DOPPLER-Halbwertsbreite der Absorptionslinie,
- $C = \sqrt{\pi} e^2 N l f \beta / m c$ .

Formel (7) liefert bei gleichem  $f$ -Wert des gesamten Überganges eine kleinere Absorption  $A$  als die von KOPFERMANN und WESSEL angegebene. Der Grund liegt darin, daß wegen der Hyperfeinstruktur jede Absorptionskomponente der Linie nur aus ihrer zugehörigen Primärkomponente herausabsorbieren kann.

\* Im allgemeinen weicht die Linienform im Atomstrahl von der GAUSS-Verteilung ab. Wenn aber wie hier und auch bei [1] das Ofenloch ein Quadrat oder ein Kreis ist, deren Dimensionen klein gegen die Länge des Abbildespalt sind, so ist die GAUSS-Form der Absorptionslinie gut erfüllt.



## E. Versuchsergebnisse

Die Berechnung des  $f$ -Wertes aus Gl. (7) setzt DOPPLER-Verteilung der Primärlinie voraus. Um  $\alpha$  trotz der experimentell vorhandenen Selbstabsorption der Primärlinie aus ihrer reinen DOPPLER-Form errechnen zu können, wurde zunächst ohne Bestimmung der absorbierenden Teilchendichte der Verlauf der relativen Absorption  $(I_0 - I)/I_0$  bei festen Atom-

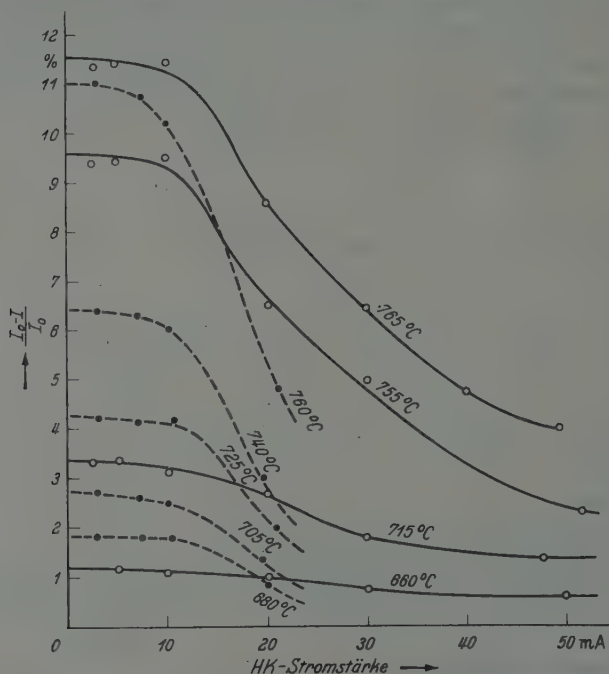


Fig. 4. Relative Absorption  $(I_0 - I)/I_0$  der Pb-Linie  $\lambda = 2833 \text{ \AA}$  durch einen Blei-Atomstrahl in Abhängigkeit von der Hohlkathoden-Stromstärke für verschiedene Ofentemperaturen. Ausgezogene Kurven: Absorption vor den in Tabelle 1 aufgeführten Messungen. Gestrichelte Kurven: Absorption danach. Parameterwerte sind die zugehörigen Atomstrahlöfen-Temperaturen

strahlöfen-Temperaturen in Abhängigkeit von der Hohlkathoden-Stromstärke gemessen. Nach Beendigung aller anschließenden Absorptionsversuche mit Teilchendichtebestimmung wurden diese Messungen wiederholt, um sicherzustellen, daß sich die Anregungsbedingungen nicht in einer für die Bestimmung von  $\alpha$  untragbaren Weise geändert haben. Jede Absorptionskurve wurde in beiden Richtungen gemessen, um Fehler durch Schwankungen der Ofentemperaturen auszuschließen. Die Ofentemperaturen und damit die relativen Absorptionen blieben über Stunden konstant. Fig. 4 zeigt das Ergebnis der Messungen mit den vorgenommenen Extrapolationen.

Der starke Abfall der relativen Absorption bei zunehmender Hohlkathoden-Stromstärke kann nicht durch DOPPLER-Verbreiterung der Primärlinie verursacht sein, weil die Temperaturänderung der Hohlkathode bei Strömen bis zu 50 mA nur gering war. Er muß zum überwiegenden Teil auf starke Selbstabsorption der Primärlinie zurückgeführt werden. Dabei weist der stärkere Abfall der später aufgenommenen Meßkurven auf eine bessere Anregung der Linie  $\lambda = 2833 \text{ \AA}$  hin, derart, daß schon bei kleineren Hohlkathoden-Stromstärken eine stärkere Beteiligung der Pb-Atome vorliegt, so daß die Selbstabsorption gesteigert wird.

Die Pb-Gasdichte in der Hohlkathode wird jedoch bei geringen Strömen sehr klein, weil die Bleiatome erst in der Entladung durch Kathodenzerstäubung frei gemacht werden müssen. Dadurch hört bei kleinen Stromstärken die Selbstabsorption auf, und die Primärlinie bekommt reine DOPPLER-Form. Die dementsprechend gemessene größere relative Absorption und ihr geringer Abfall bei kleinen Hohlkathoden-Stromstärken blieb, wie Fig. 4 zeigt, auch während der genannten Veränderung der Anregung erhalten\* und erlaubte daher, alle unterhalb von 10 mA Hohlkathodenstrom gemessenen Absorptionen auf die Hohlkathoden-Stromstärke 0 zu extrapolieren. Die so korrigierten Absorptionswerte wurden dann auf das zugehörige  $\alpha (= \lambda \sqrt{M/2kT})$ , das aus der DOPPLER-Form der Linie bei Zimmertemperatur berechnet werden kann, bezogen. Damit gilt einheitlich für alle nachfolgenden Messungen  $\alpha = 1,85 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ .

Jede der zwölf insgesamt ausgeführten Waagenbedampfungen wurde wiederum von zwei Serien von Absorptionsmessungen eingeschlossen, um Fehler durch Änderung der Absorption im Atomstrahl während der Waagenmessung zu vermeiden. Als Hohlkathoden-Stromstärke wurde für alle Bedampfungen 10 mA gewählt, weil, wie Fig. 4 zeigt, nur bis zu dieser Stromstärke hinauf die Korrektur der relativen Absorption klein bleibt, und weil andererseits bis zu dieser Stromstärke herab die Intensität der Linie noch gut gemessen werden konnte. Die Spalten 2 und 3 in Tabelle 1 geben eine Zusammenstellung der gemessenen und der korrigierten Absorptionswerte für die einzelnen Bedampfungen in der Reihenfolge, in der die Versuche ausgeführt wurden.

Nach je drei Waagenbedampfungen wurde die Waage neu geeicht. Die Dauer der einzelnen Bedampfungen erstreckte sich je nach Größe

---

\* Wenn für diesen Teil der Kurven DOPPLER-Verteilung bestimmend ist, sollte in der Tat ihr Verlauf mit der Anregung nicht ändern, denn die DOPPLER-Verteilung ist nur durch die Temperatur gegeben und damit eindeutig durch die Hohlkathoden-Stromstärke. Die je nach Anregung bei ein und derselben Stromstärke wechselnde Anzahl der beteiligten Bleiatome bleibt hier ohne Einfluß.

der Absorption über 10 bis 30 min. Die aufgenommenen Bedampfungskurven waren gut linear. Fig. 5 gibt als Beispiel die zur Messung Nr. 6 in Tabelle 1 gehörige Bedampfung.

Aus der aufgedampften Bleimasse und den zugehörigen Ofentemperaturen lassen sich die Produkte  $N \cdot l$  berechnen. Für einen optischen

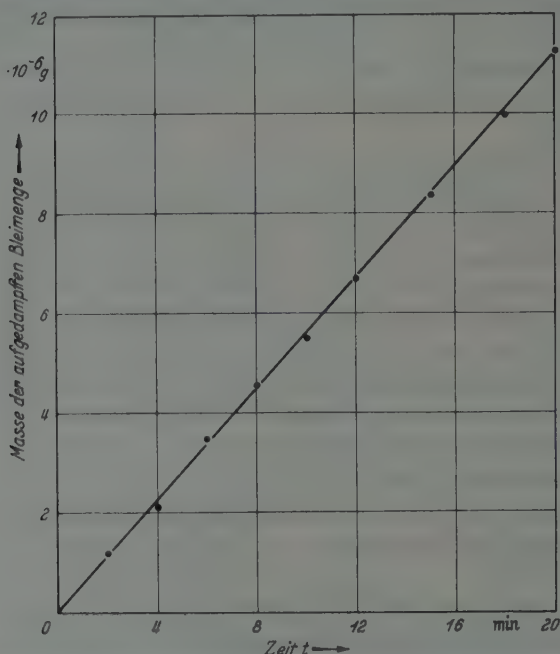


Fig. 5. Zeitliche Massenzunahme beim Aufdampfen des Blei-Atomstrahls auf die Waagschale. Die hier als Beispiel aufgeführte Waagenbedampfung gehört zur Messung Nr. 6 in Tabelle 1

Strahlengang, der den Atomstrahl in der Höhe  $z_0$  über dem Ofenspalt durchsetzt, gilt [4]:

$$(N \cdot l)_{z_0} = \frac{\dot{G}}{\bar{v}_z d M} \quad (8)$$

Hierin bedeuten  $\dot{G}$  die zeitliche Massenzunahme auf der Waagschale,  $\bar{v}_z$  die  $z$ -Komponente der mittleren Geschwindigkeit der Bleiatome im Atomstrahl,  $M$  die Atommasse und  $d$  die Breite des von der Waage erfaßten Teiles des Atomstrahls in der Höhe  $z_0$  (vgl. Fig. 2).

Die  $z$ -Komponente der mittleren Geschwindigkeit der Bleiatome erhält man aus der Ofentemperatur  $T$  durch Mittelung über alle Flugrichtungen innerhalb des Öffnungsverhältnisses  $s:h$  (Fig. 2) [1], [4]:

$$\bar{v}_z = \left\{ 1 - \frac{1}{24} \left( \frac{s}{h} \right)^2 \right\} \cdot \sqrt{\frac{8 k T}{\pi M}} \quad (9)$$

Da das Licht den Atomstrahl in dem Höhenbereich von  $z_0$  bis  $z_0 + \Delta z$  durchsetzt und  $N \cdot l$  mit  $1/z$  abnimmt, wird für den Fall eines parallelen Lichtbündels eine mittlere Teilchendichte wirksam:

$$\overline{N \cdot l} = \frac{1}{\Delta z} \int_{z_0}^{z_0 + \Delta z} \frac{\dot{G}}{\bar{v}_s M} \frac{dz}{z} = \frac{\dot{G}}{\bar{v}_s M} \frac{\Delta z}{z_0} \cdot \ln \left( 1 + \frac{\Delta z}{z_0} \right) \quad (10)$$

$$= (N \cdot l)_{z_0} \cdot \left\{ 1 - \frac{\Delta z}{2z_0} + \frac{\Delta z^2}{3z_0^2} - \dots + \dots \right\}.$$

Nun läuft in Wirklichkeit das Licht nicht streng parallel durch den Atomstrahl, da ja, um Intensität zu gewinnen, die Lichtquelle auf den Atomstrahl abgebildet wurde. Korrekturen, die diesen Umstand berücksichtigen, bleiben jedoch bei dem gewählten geringen Öffnungsverhältnis des Lichtbündels so klein ( $< 0,5\%$ ), daß sie unberücksichtigt bleiben konnten.

Die in der angegebenen Weise berechneten Produkte  $Nl (= \overline{Nl})$  sind für die einzelnen Messungen in Spalte 4 der Tabelle 1 zusammengestellt.

Wegen der großen Anregungsenergie der tiefsten Terme des Grundmultipletts befinden sich bei einer Ofentemperatur von  $T \approx 1000^\circ \text{K}$  praktisch alle Atome noch im Grundzustand.

Die Größe  $\beta$ , die die Form der Absorptionslinie angibt, wurde aus den Daten des Atomstrahls und den Ofentemperaturen nach den von MINKOWSKI und BRUCK [2] angegebenen Formeln berechnet. Angewandt

Tabelle 1. Zusammenstellung der Meßwerte von 12 Einzelmessungen

Spalte 2 enthält die bei 10 mA Hohlkathodenstrom gemessenen relativen Absorptionen, Spalte 3 die nach Fig. 4 auf die Hohlkathoden-Stromstärke 0 extrapolierten Absorptionswerte. Spalte 4 gibt die Teilchendichte der absorbierenden Bleiatome  $\times$  Absorptionsweg.

Messung Nr.	$(I_0 - I)/I_0$ gemessen (in %)	$(I_0 - I)/I_0$ korrigiert (in %)	$N \cdot l$ Atome $\cdot \text{cm}^{-2}$	$f$ -Wert
1	2,65	2,85	$3,91 \cdot 10^9$	0,77
2	3,65	3,85	$7,70 \cdot 10^9$	0,56
3	4,9	5,2	$9,90 \cdot 10^9$	0,58
4	0,65	0,7	$1,36 \cdot 10^9$	0,56
5	0,5	0,5	$0,88 \cdot 10^9$	0,61
6	1,05	1,15	$2,02 \cdot 10^9$	0,62
7	1,65	1,8	$4,14 \cdot 10^9$	0,48
8	3,0	3,2	$8,32 \cdot 10^9$	0,43
9	5,3	5,6	$11,72 \cdot 10^9$	0,54
10	1,2	1,3	$2,20 \cdot 10^9$	0,67
11	2,6	2,8	$4,34 \cdot 10^9$	0,72
12	4,4	4,7	$7,80 \cdot 10^9$	0,67

auf die benutzte Atomstrahlgeometrie ergibt sich bei vernachlässigbar kleiner Ofenöffnung:

$$\beta = \lambda \cdot \sqrt{\frac{M}{2kT} \left( 1 + \frac{h^2}{(s/2)^2} \right)}. \quad (11)$$

Darin bedeuten:

- $\lambda$  = Wellenlänge 2833 Å,
- $M$  = Atommasse,
- $k$  = BOLTZMANN-Konstante,
- $T$  = Ofentemperatur,
- $h, b, s$  = Blendenabmessungen, vgl. Fig. 2.

Bei den benutzten Temperatureinstellungen des Ofens zwischen 900 und 1000° K ändert sich die Größe  $\beta$  nur wenig. Die Werte lagen zwischen  $\beta = 5,00$  und  $5,28 \cdot 10^{-9}$  sec.

Mit den so gewonnenen Daten ergibt Gl. (7) die in Spalte 5 der Tabelle 1 zusammengestellten  $f$ -Werte der Linie  $\lambda = 2833$  Å. Das zweite

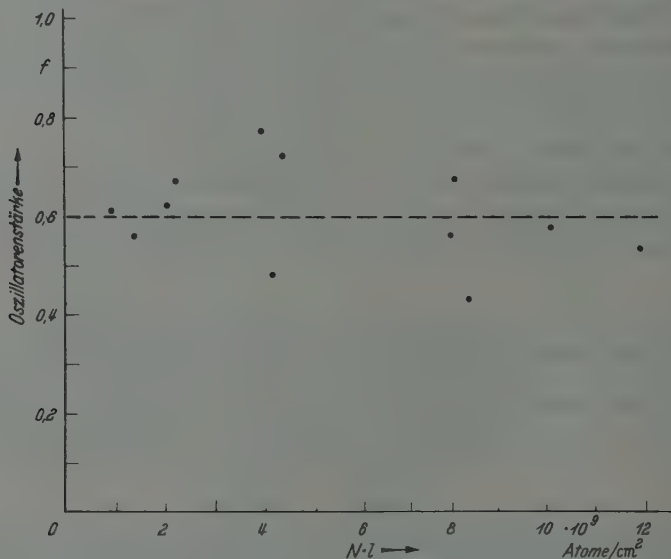


Fig. 6.  $f$ -Wert der Blei-Resonanzlinie  $\lambda = 2833$  Å in Abhängigkeit von der Flächendichte  $N \cdot l$  der absorbierenden Pb-Atome. Die gestrichelte Linie gibt den Mittelwert

Glied der Reihenentwicklung liefert Korrekturen bis zu 7% und wurde zur Auswertung aller  $f$ -Werte herangezogen. Dagegen konnte das dritte Glied unberücksichtigt bleiben, da die Korrekturen selbst für die stärkste gemessene Absorption unter 1% blieb.

In Fig. 6 sind die einzelnen gemessenen  $f$ -Werte in Abhängigkeit von der absorbierenden Teilchendichte aufgetragen. Innerhalb der Meßfehler



ist ein Gang des  $f$ -Wertes mit der Teilchendichte nicht zu erkennen. Diese Tatsache wird erhärtet durch eine gesonderte  $f$ -Wert-Messung, die bei der viel größeren Teilchendichte von  $Nl = 1,03 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  und einer Absorption von  $A = 33\%$  vorgenommen wurde, und zu deren Auswertung die Reihenentwicklung bis zum 5. Glied herangezogen werden mußte. In guter Übereinstimmung mit den Werten der Tabelle 1 liefert diese Messung, die wegen der etwas größeren Unsicherheit nur in diesem Zusammenhang genannt sein soll, einen  $f$ -Wert von etwa 0,5. Als Mittelwert ergibt sich aus Tabelle 1:  $f_{\lambda=2833 \text{ \AA}} = 0,60$ .

Zu dem mittleren statistischen Fehler von  $\pm 5\%$ , der sich aus Tabelle 1 ergibt, treten möglicherweise noch systematische Fehler hinzu. Insbesondere bringt die notwendige Korrektur der Absorptionsmessung eine zusätzliche Unsicherheit von etwa  $5\%$ . Fehler durch Oxydation des Bleis beim Aufdampfen auf die Waage treten dagegen nicht auf\*.

Eine weitere Fehlerquelle wäre die Reflexion eines Teiles der Bleiatome beim Auftreffen auf die Glimmerfolie der Waage. Ob eine solche Reflexion auftritt, wurde in der von PAUL und WESSEL [3] beschriebenen Weise in getrennten Waagenbedampfungen, bei denen nur an Glimmer reflektierte Atome auf die Waage treffen konnten, geprüft. Die Anordnung war so empfindlich, daß  $3\%$  Reflexion noch hätten gemessen werden können. Ein Effekt wurde nicht festgestellt.

Aus diesen Einzelfehlern ergibt sich bei Anrechnung des dreifachen mittleren statistischen Fehlers nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ein Gesamtfehler von  $\pm 16\%$ . Man erhält damit für die Oszillatorenstärke der Blei-Resonanzlinie den Wert:

$$\underline{f_{\lambda=2833 \text{ \AA}} = 0,60 \pm 0,10.}$$

Herrn Professor Dr. H. KOPFERMANN und Herrn Privatdozent Dr. P. BRIX möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge danken. Gleichfalls danke ich Herrn Professor Dr. A. FLAMMERSFELD, durch dessen freundliches Entgegenkommen es mir ermöglicht wurde, diese Arbeit in seinem Institut durchzuführen.

### Literatur

[1] KOPFERMANN, H., u. G. WESSEL: Z. Physik **130**, 100 (1951). — [2] MIN-KOWSKI, R., u. H. BRUCK: Z. Physik **95**, 274 (1935). — [3] PAUL, W., u. G. WESSEL: Z. Physik **124**, 691 (1948). — [4] WESSEL, G.: Z. Physik **126**, 440 (1949).

\* Herr Professor Dr. H. KÖNIG, Darmstadt, teilte mir freundlicherweise diese auf Grund von Elektronenbeugungsaufnahmen gewonnene Erfahrung mit.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

## Elektroneninterferenzen an elektrolytisch polierten Oberflächen nach Kathodenzerstäubung

Von

A. LADAGE

Mit 16 Figuren im Text

(Eingegangen am 9. November 1955)

Es wird eine Elektroneninterferenzapparatur beschrieben, die zur Reinigung von Metalloberflächen eine Kathodenzerstäubungseinrichtung enthält. Mit dieser Anlage werden elektrolytisch polierte Einkristalle von Kupfer, Messing und Eisen, sowie Zinkspaltflächen untersucht. Die Kathodenzerstäubung entfernt bei den elektrolytisch polierten Kristallen den von der Politur stammenden Deckfilm. Auf diese Weise konnte z. B. auf einer mittels Kathodenzerstäubung gereinigten Cu-Fläche bei Luftzutritt sofort die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  beobachtet werden, was ohne Zerstäubung nicht der Fall ist. Auf Zinkspaltflächen zeigt das nach Kathodenzerstäubung in sehr dünner Schicht vorhandene  $\text{ZnO}$  keine Pseudomorphie mit dem  $\text{Zn}$ , in Übereinstimmung mit früheren Versuchen.

### 1. Einleitung und Problemstellung

Zur Untersuchung der Oberflächen von Kristallen mittels Elektronenbeugung dient die Reflexionsmethode, wobei der Elektronenstrahl die Fläche streifend unter einem Glanzwinkel von  $\vartheta \approx 1^\circ$  trifft ( $U \approx 40 \text{ kV}$ ).



Fig. 1. Eindringtiefe eines Elektronenstrahls an einer rauen Oberfläche

Wegen des hohen Elektronenstreuvermögens der Materie und des streifenden Eintritts in die Oberfläche besitzt die Eindringtiefe  $T$  der Elektronen nur den geringen Wert von etwa 10 bis 1000 Å, je

nachdem die Oberfläche die Glätte einer Netzebene oder ein zackiges Profil aufweist. Besteht die Oberfläche beispielsweise aus lauter Dächern mit einem mittleren Dachwinkel  $\delta$ , so ergibt sich für die mittlere Eindringtiefe [10], [12]:  $T \approx l \cdot (\sin \vartheta + \text{tg } \delta)$ , wobei  $l$  die mittlere Streuweglänge der Elektronen in dem zu untersuchenden Material ist. Für  $\delta = 0^\circ$  erhält man dabei die minimale Eindringtiefe (s. Fig. 1).

Auf Grund der geringen Eindringtiefe  $T$  erfahren die LAUE-Punkte senkrecht zur reflektierenden Oberfläche eine symmetrische Verbreiterung, deren Winkelbreite  $\Delta\vartheta$  sich aus der ersten Nullstelle der LAUE-funktion zu  $\Delta\vartheta = \lambda/T$  ergibt.

Im Zusammenhang mit dem erfaßbaren Tiefenbereich steht die Nachweisbarkeit eines Oberflächenfilms. Sie hängt von der Länge  $L$  des Weges ab, den die Elektronen in dem Film der Dicke  $D$  zurücklegen.  $L$  ist dabei stark vom Oberflächenprofil abhängig:  $L = D/\sin(\vartheta + \delta)$ , wo  $\delta$  wieder der mittlere Dachwinkel der Oberfläche ist. Bei glatten Flächen ( $\delta = 0^\circ$ ) ist der von den Elektronen im Film zurückgelegte Weg für kleine Einfallswinkel groß; es lassen sich dann schon recht dünne Filme nachweisen.

Eine Abschätzung der Filmdicke erhält man, wenn man die maximale Filmdicke  $D_{\max}$  bestimmt, bei der die Interferenzen der Unterlage gerade ausgelöscht werden.

Für eine maximale Streuweglänge  $L_{\max}$  von z.B. 400 Å und bei streifendem Einfall des Elektronenstrahles ( $\vartheta \approx 1^\circ$ ) beträgt die maximale Filmdicke:

- a)  $\delta = 0^\circ: D_{\max} = L_{\max} \cdot \sin \vartheta = 8 \text{ Å},$
- b)  $\delta = 3^\circ: D_{\max} = L_{\max} \cdot \sin(\vartheta + \delta) = 30 \text{ Å},$
- c)  $\delta = 45^\circ: D_{\max} = L_{\max} \cdot \sin(\vartheta + \delta) = 300 \text{ Å}.$

Im Falle c) lassen sich deswegen sehr dünne Filme kaum nachweisen. Wenn man daher Aussagen über Schichten unmittelbar an der Oberfläche machen will, so hat man als Ausgangsflächen für die Untersuchung sehr ebene Oberflächen zu verwenden. Diese liegen bei einigen Materialien, wie z.B. Zink, in Form von Spaltflächen vor.

Um bei den übrigen Metallen zu einer glatten Oberfläche zu gelangen, genügt es nicht, die aus dem Material herausgeschnittene Fläche mechanisch zu polieren, da durch diese Art der Bearbeitung die oberen Schichten zerstört werden und ein feinkristallines Kristallgefüge bilden [12]. Man kann jedoch zu einer einkristallinen und zugleich glatten Fläche gelangen, indem man die mechanisch polierte Fläche elektrolytisch poliert [9]. Hierbei wird das zu polierende Metall als Anode in einer Elektrolyse geschaltet. Der Polierelektrolyt wechselt von Metall zu Metall, ebenso die Polierspannung, sowie der Strom und die Temperatur [6]. Die Elektronenbeugungsdiagramme dieser elektrolytisch polierten Flächen bei Beobachtung in Reflexion zeigen, daß

- a) das Gefüge an der Oberfläche unzerstört ist, d.h. die durch die mechanische Bearbeitung zerstörte Schicht abgetragen wird,
- b) daß die Oberfläche sanft gewellt ist (eine Beobachtung, die in Übereinstimmung mit elektronenmikroskopischen Reflexionsaufnahmen ist). Offenbar werden bei der anodischen Politur bevorzugt die Spitzen der Flächen abgetragen.

Die Glätte der elektrolytisch polierten Flächen wird daraus geschlossen, daß die Reflexe senkrecht zur reflektierenden Oberfläche

zu Strichen auseinandergezogen sind und eine Versetzung zu kleineren Winkeln erkennen lassen. Diese wird durch den Brechungseffekt, den der Elektronenstrahl an der Grenzfläche Vakuum—Kristall erleidet, hervorgerufen. Die Interferenzen erscheinen infolgedessen gegenüber dem aus der BRAGGSchen Gleichung ermittelten Winkel  $\vartheta_0$  nach kleineren Winkeln  $\vartheta$  senkrecht zur reflektierenden Oberfläche versetzt. Die Versetzung durchläuft wegen der leichten Wellung der Oberfläche und einem damit verbundenen variablen Dachwinkel  $\delta$  eine kontinuierliche Folge, so daß die Interferenzen strichförmig verlängert werden.

Der Zusammenhang ist folgender [9], [12]:

a) Für die glatte Oberfläche ( $\delta = 0$ ):

Die Strahlversetzung  $\varepsilon = 2 \cdot (\vartheta_0 - \vartheta)$  beträgt:

$$\varepsilon = 2 \cdot \vartheta_0 \cdot \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{4 \cdot d^2 \cdot V_i}{n^2 \cdot 150}} \right) \approx \frac{V_i}{\vartheta_0 \cdot U}$$

( $d$  = Netzebenenabstand in Å,  $n$  = Ordnung,  $V_i$  = inneres Potential des Kristalls in Volt,  $U$  = Beschleunigungsspannung in Volt).

b) Für die gewellte Oberfläche ( $0 < \delta \leq \frac{\pi}{2}$ ):

Hier ergibt die Betrachtung eines kleinen Daches vom Dachwinkel  $\delta$  bei symmetrischem Strahlengang:

$$\varepsilon = 2(\vartheta_0 - \vartheta) \approx \frac{V_i}{U \cdot (\vartheta_0 + \operatorname{tg} \delta)}.$$

Mit steigender Rauhigkeit, also wachsendem  $\delta$ , geht daher die Versetzung  $\Delta r = \varepsilon \cdot L$  ( $L$  = Abstand Objekt—Photoplatte) zurück, so daß die Größe der Versetzung bzw. die Länge der Schwänzung der Interferenzen ein Maß für die Glätte der Oberfläche darstellt. Das Intensitätsmaximum liefert dabei den mittleren Dachwinkel  $\delta_m$ . Für  $\delta_m > 10^\circ$  läßt sich eine Versetzung kaum noch nachweisen.

Eine weitere Eigenschaft elektrolytisch polierter Oberflächen ist ihre Passivität gegenüber dem Sauerstoff der Luft. Es zeigt sich im Interferenzdiagramm meist nur das Bild des Metalls. Es sollte aber z.B. bei Cu schon nach Luftzutritt von etwa 20 min Dauer ein nachweisbarer Oxydfilm entstanden sein. Das Ausbleiben des Oxyds an elektrolytisch polierten Oberflächen läßt daher auf eine für Elektronen unsichtbare (amorphe) Schutzschicht schließen, deren Dicke so gering ist, daß sie die Interferenzen der Unterlage noch nicht auslöscht [14]. Wie JACQUET und JEAN [7] mittels chemischer Methoden nachweisen konnten, befinden sich Spuren aus dem verwendeten Elektrolyten auf der Oberfläche (Phosphor bei Verwendung von Orthophosphorsäure). Die Art der Verbindung konnte nicht ermittelt werden.

Zur Untersuchung des Oberflächenverhaltens der Metalle ist es daher notwendig, diese Schutzschichten abzutragen. Eine Ablösung durch Anätzen hat den Nachteil einer eventuellen Verschmutzung sowie einer Aufräuhung der Oberfläche. Eine bessere Möglichkeit stellt die Kathodenzerstäubung dar, wobei die zu reinigende Oberfläche als Kathode einer Gasentladung geschaltet und durch einen Hagel von Ionen bombardiert wird.

Wie H. WESEMAYER und H. RAETHER [14] bei elektrolytisch polierten Kupfer- und Zinkeinkristallen zeigen konnten, erscheinen im Interferenzbild nach Kathodenzerstäubung, nachdem das Objekt der Luft ausgesetzt worden war, neben den Interferenzen des Metalls die des entsprechenden Oxyds. Die die Oxydation verhindernde Schutzschicht wurde offenbar abgetragen.

Um die Wirkung der Kathodenzerstäubung auf die Oberfläche von Metallkristallen systematisch aus dem Interferenzbild zu ermitteln, ohne das Objekt beim Übertragen aus der Zerstäubungskammer in die Elektronenbeugungsapparatur an Luft zu bringen, wird im folgenden eine Anlage beschrieben, bei der die Abstäubung der Objekte direkt im Beugungsrohr ausgeführt werden kann. Es wird weiterhin die Wirkung der Kathodenzerstäubung an verschiedenen Metallen untersucht und das Verhalten der Oberflächen an Hand der Veränderung der Interferenzdiagramme festgestellt. Als Ausgangsflächen werden elektrolytisch polierte Einkristalle von Kupfer, Eisen und Messing, sowie Zinkspaltflächen, verwendet.

## 2. Beschreibung der Interferenzapparatur

Im hiesigen Institut sind seit mehreren Jahren verschiedene Apparaturen zur Untersuchung mittels Elektronenbeugung gebaut worden. Die hierbei gesammelten Erfahrungen wurden in der im folgenden dargestellten Apparatur verwertet. Da einige Konstruktionseinzelheiten von allgemeinem Interesse sein dürften, wird diese Apparatur kurz beschrieben.

### *Überblick über die Gesamtanlage*

Fig. 2 zeigt einen Schnitt durch den Aufbau.

Durch den Hochspannungsisolator  $HJ$  wird neben der Heizspannung für die Glühkathode  $F$  und der WEHNELT-Vorspannung die negative Hochspannung (etwa 50 kV) der Kathode zugeführt. Isoliert aufgestellte Akkumulatoren bzw. Trockenbatterien liefern die Heiz- und WEHNELT-Spannungen, die über lange Pertinax-Stangen reguliert werden. Der WEHNELT-Zylinder  $W$  (Bauart Steigerwald) bündelt die Elektronen, die auf die geerdete Anode  $A$  beschleunigt werden, auf



eine  $50\mu$  Blende, die mit Hilfe des Blendenträgers  $B$  über einen Tombakbalg bewegt werden kann. Diese Blende wird von der magnetischen Linse  $ML$  etwa im Verhältnis 1:1 auf den Leuchtschirm  $L$  abgebildet und dient zur Erzeugung eines kleinen Strahldurchmessers bei ausreichender Intensität. Die Strahljustiervorrichtung  $SJ$  gestattet es, den Elektronenstrahl parallel zur Linsenachse und durch die Linsenmitte zu justieren [13]. Die Linse besteht aus einer von Armcoeisen umgebenen Stromspule von 3000 Windungen Kupferlackdraht von 0,4 mm Durchmesser. Der Polschuhabstand beträgt 10 mm bei einem

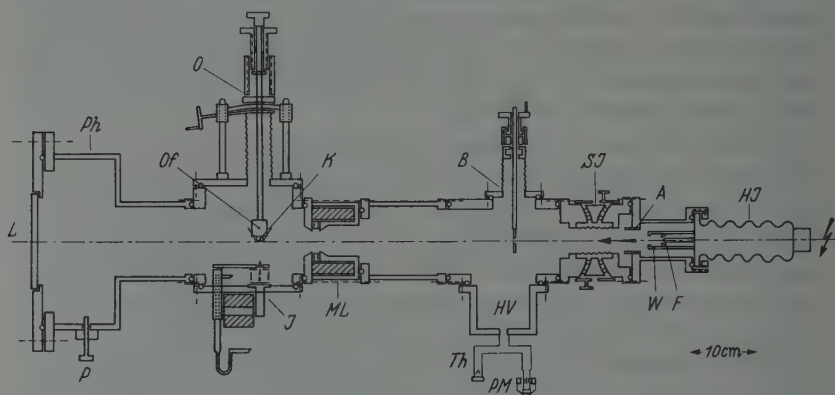


Fig. 2. Schnitt durch das Beugungsrohr

kleinsten Bohrungsdurchmesser von 40 mm. Die Linse hat 16 cm Brennweite bei 240 mA Spulenstrom. Die Linsenfehler sind gegen den Strahldurchmesser von  $50\mu$  zu vernachlässigen. Der große Bohrungsdurchmesser der Linse drosselt die Saugleistung der Vakuumpumpen, die über das Hochvakuumventil  $HV$  angeschlossen sind, nur wenig, so daß keine Umpumpleitung notwendig ist. Das Pumpaggregat besteht aus einer Ölpumpe (OT 100, Leybold) von 100 Liter/sec Saugleistung, die über eine Kühlfalle innerhalb von 15 min ein Vakuum von  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr erzeugt. Die Saugleistung der Pumpe beträgt am Objekt noch etwa 30 Liter/sec. Die Öldämpfe werden ausgefroren, damit die Zersetzungsprodukte bei der Kathodenzerstäubung nicht auf dem Objekt niedergeschlagen werden. Das für die Ölpumpe notwendige Vorvakuum ( $\leq 0,4$  Torr) wird von einer Quecksilberpumpe (Hg 12, Leybold) hergestellt, die auf einen Vorvakuumbehälter (10 Liter) pumpt. Letzterer dient gleichzeitig als Stütze des Interferenzrohres und wird von Zeit zu Zeit mit einer Drehschieberpumpe auf etwa 0,1 Torr ausgepumpt. Die Messung des Vakuums erfolgt im Druckbereich von 1 bis  $10^{-3}$  Torr mit dem thermoelektrischen Vakuummeter  $Th$  und im Bereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  Torr mit dem PENNING-Manometer  $PM$ .

$O$  ist der Objektträger, der den Ofen  $Of$  zur Heizung des zu untersuchenden Kristalls  $K$  trägt.

$I$  deutet die Ionenquelle zur Reinigung der Oberfläche des Kristalles  $K$  an.

Am linken Ende der Apparatur befindet sich die Plattenkamera  $Ph$ , deren Photoplatten über die Drehdurchführung  $P$  in den Strahlengang gebracht werden können. Der Abstand Objekt—Photoplatte beträgt 280 mm.

Das Interferenzrohr ist aus einzelnen eisernen Bauteilen zusammengesetzt, die jeweils, durch Rundgummiringe abgedichtet, aneinandergeschraubt werden. Die Eisenteile sind zum Schutze gegen Rost kadmiert.

Nachdem hier ein allgemeiner Überblick gegeben worden ist, sollen im folgenden einzelne wichtige Teile wie der Objektträger, die Kathodenzerstäubungsanlage und die Plattenkamera kurz beschrieben werden.

a) *Der Objektträger.* Er ist sowohl für Elektronenbeugung in Reflexion als auch für Durchstrahlung benutzbar. Seine bemerkenswerteste Eigenschaft ist, nur eine Drehdurchführung ins Vakuum zu besitzen, während alle übrigen Bewegungen von außen über einen Tombakschlauch vorgenommen werden können.

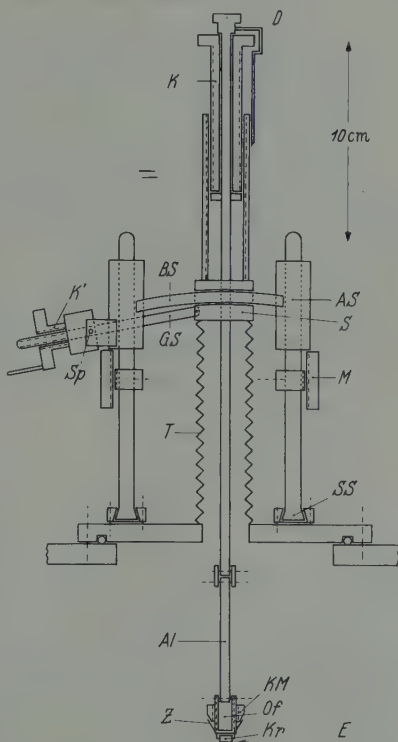


Fig. 3. Objektträger

Fig. 3 zeigt einen Schnitt parallel zum Elektronenstrahl  $E$ , der den Kristall  $Kr$  bei Reflexionsaufnahmen von rechts streifend trifft.

Über die Drehachse  $D$ , die durch den Simmering  $S$  abgedichtet ist, kann das Objekt, welches durch ein Aluminium-Oxydrohr  $Al$  thermisch und elektrisch von der Drehachse isoliert ist, um  $360^\circ$  gedreht werden. Der Kristall  $Kr$  wird mit der Zange  $Z$ , die durch die Konusmutter  $KM$  auseinandergedrückt wird, festgehalten und kann von dem Wärmeleitungssofen  $Of$  auf etwa  $500^\circ\text{C}$  erhitzt werden\*.

\* Die Beschreibung eines Kristallhalters in Verbindung mit einem Wärmestrahlungssofen siehe bei O. HAASE [4].

Um den Kristall gegen den Elektronenstrahl zu neigen, und somit den BRAGGSchen Reflexionswinkel einzustellen, kann das Simmerringgehäuse  $S$  mit Hilfe des Kontergewindes  $K'$ , das in dem Spitzenlager  $SP$  drehbar ist, durch die Gewindestange  $GS$  auf dem Bogenschlitten  $BS$  bewegt werden. Es sind Glanzwinkel von  $-2^\circ$  bis  $+7^\circ$  einstellbar, womit auch bei schiefstitzendem Kristall der kleine Glanzwinkel von etwa  $\frac{1}{2}^\circ$  stets erfaßt werden kann.

Der durch den Bogenschlitten  $BS$  vorgegebene Krümmungsradius kann bei wechselnder Kristalldicke durch das Kontergewinde  $K$  nachgestellt werden, so daß der Kristall  $Kr$  sich beim Neigen um eine Achse dreht, die in seiner Begrenzungsebene verläuft. Dadurch wird vermieden, daß das Objekt beim Neigen gesenkt oder gehoben wird. Damit aber bei diesem Wert des Krümmungsradius von  $BS$  der Elektronenstrahl nicht unter- oder oberhalb des Kristalls vorbeiläuft, kann mit der Mutter  $M$  der Achsschlitten  $AS$ , der den gesamten eben beschriebenen Aufbau trägt, um  $\pm 10$  mm auf und ab bewegt werden, wodurch das Objekt in den Strahlengang gebracht werden kann. Der Tombakbalg  $T$  wird bei dieser Bewegung auseinander- bzw. zusammengezogen, wobei der äußere Luftdruck  $AS$  gegen  $M$  drückt. Ferner sind mittels  $M$  feine Höhenänderungen des Kristalls möglich, ohne das eingestellte Azimut zu verdrehen.

Damit der Elektronenstrahl  $E$  nicht vor oder hinter der Zeichenebene am Objekt vorbeiläuft, und um den ganzen Kristall mit  $E$  abtasten zu können, kann der Kristall  $Kr$  auch noch senkrecht zur Zeichenebene verstellt werden. Dazu dient der Schwalbenschwanzschlitten  $SS$ , der von einem vor der Zeichenebene liegenden Kontergewinde, das nicht mitgezeichnet wurde, um  $\pm 6$  mm verschoben werden kann. Der Kristall macht diese Bewegung mit, da der gesamte Objektträger auf  $SS$  aufgebaut ist. Der Tombakbalg wird dabei aus der Zeichenebene herausgebogen. Diese seitliche Verschiebung konnte oft mit Vorteil angewendet werden, wenn der Elektronenstrahl zwei etwas verwackelte Kristallbereiche gleichzeitig umfaßte. Eine geringe seitliche Verstellung des Kristalls brachte dann die Interferenzen eines der beiden Bereiche zum Verschwinden.

Für Durchstrahlungsuntersuchungen kann in den Kristallhalter ein Folienträger mit vier Schichten eingesetzt werden, die nacheinander durchstrahlt werden können, wenn man sie mit  $K$  in den Strahlengang bringt. Das Kontergewinde  $K$  gestattet eine Bewegung des Objektes von  $\pm 30$  mm.

*b) Die Ionenquelle mit Gaseinlaß.* Sie dient zur Reinigung von Metalleinkristalloberflächen bei geringster Veränderung des Oberflächenprofils. Die Kathodenzerstäubung kann aber auch dazu verwendet

werden, Metallschichten, die bei etwa 50 kV noch zu dick für die Durchstrahlung sind, so weit abzutragen, daß sie für Elektronen durchstrahlbar werden.

In Fig. 4 ist ein Schnitt durch die Ionenquelle [5] gezeichnet.

Bei  $G$  wird aus einer Stahlflasche über ein Trockenmittel ( $P_2O_5$ ) Gas (z.B. Argon) zugeführt.  $GV$  stellt das Gaseinlaßventil [3] dar. Es besteht aus einem Messingrohr von 4 mm Durchmesser und 0,5 mm Wandstärke, das in der Mitte entlang einer Strecke von 10 cm flachgewalzt ist, so daß Wandstärke + Durchlaß noch etwa 1,02 mm betragen. Durch Zusammen- oder Auseinanderbiegen längs des Bogenschlittens  $BS$  kann der gewünschte Gasdruck in der Apparatur bequem einreguliert werden. Für Argon ist es dabei notwendig, einen Überdruck von etwa 2,5 at einzustellen, bei Wasserstoff genügt etwa 1 at. Der Gaseinlaß hat gegenüber einem Nadelventil den Vorteil, frei von gefetteten Dichtungen zu sein.

Die Ionenquelle arbeitet nach dem Prinzip der PENNING-Meßröhre [5]. Dieses Prinzip wurde gewählt, damit die Abstäubung bei niedrigen Drucken ausgeführt werden kann, so daß eine Rückdiffusion des abgestäubten Materials zum Objekt nicht eintritt. Der Permanentmagnet ist durch eine Stromspule  $SP$  mit Polschuhen ersetzt, deren einer  $P$  zum Austritt der Ionen durchbohrt ist. Er besteht aus Armcoeisen, das wegen seiner geringen Remanenz keine Ablenkung des Elektronenstrahls verursacht. Gleichzeitig stellt  $P$  die eine Kathode  $K$  dar und schließt den Glaszylinder  $Gl$ , in den bei  $G'$  das Gas eintritt, nach oben ab. Nach unten wird  $Gl$  von der zweiten Kathode  $K$  aus Aluminium geschlossen, die durch Plexiglas  $PI$  gegenüber dem zweiten Polschuh  $Fe$  isoliert ist.  $A$  stellt den Anodenzylinder dar.  $I$  deutet den Ionenstrahl an, der nach Durchlaufen des Topfes  $K$  den Kristall  $Kr$  trifft. Der Topf  $K$  soll den Ionenweg außerhalb der mit sauberem Gas versorgten Ionenquelle verkürzen. Er wirkt gleichzeitig als Ionenstrahlbündelung in

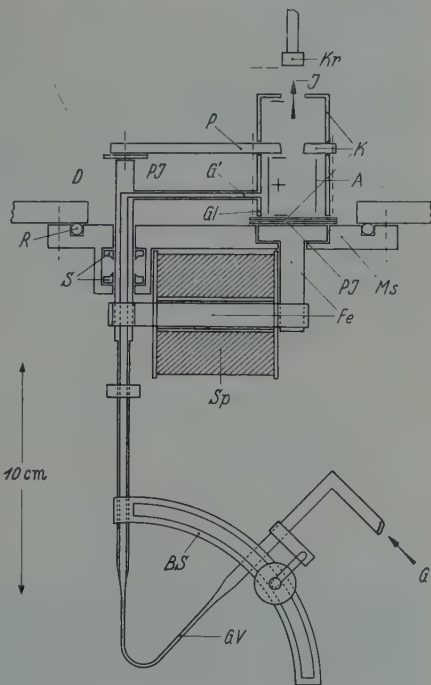


Fig. 4. Schnitt durch die Ionenquelle mit Gaseinlaß

Abhängigkeit von der zwischen  $Kr$  und  $K$  angelegten Nachbeschleunigungsspannung. Der Strahl kann dadurch so gebündelt werden, daß das Objekt völlig von den Ionen umspült wird. Noch vorhandene Öle und Fette werden an der Peripherie des Strahls zurückgehalten und gelangen nicht auf das Objekt, wie an konzentrischen Ölniederschlägen auf dem Kristallhalter zu sehen ist.

Die Flußzuführung  $D$  ist als Drehdurchführung in den Simmerringen  $S$  ausgeführt. Auf diese Weise kann die Ionenquelle nach hinten aus der Zeichenebene gedreht werden; es schiebt sich an Stelle derer eine nicht

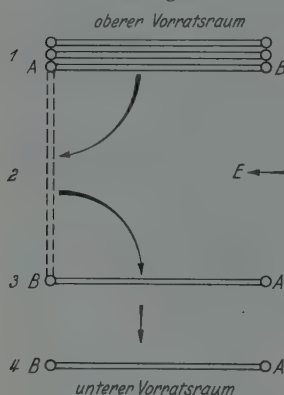


Fig. 5. Bewegungsschema der Platten in der Plattenkamera

gezeichnete Aufdampfvorrichtung unter den Kristall  $Kr$ . Die ganze Einrichtung ist auf dem Messingflansch  $Ms$  aufgebaut und wird mit dem Rundgummiring  $R$  abgedichtet. Die Magnetspule  $Sp$  besitzt 400 Windungen/cm Kupferlackdraht von 0,7 mm Durchmesser und wird mit 2 Amp Gleichstrom betrieben. Sie hat eine Verlustleistung von etwa 35 W und erwärmt sich im Betrieb auf etwa 60°C. Eine besondere Kühlung ist nicht erforderlich.

Bei den Untersuchungen wurde mit etwa 3,2 kV Spannung und 5 mA Ionenstrom in der Quelle gearbeitet. Die Nachbeschleunigung betrug zwischen 1 und 3 kV bei Ionenströmen von 50 bis 500  $\mu A/cm^2$ . Die Zerstäubungsdauer schwankte zwischen 30 sec und 90 min für die verschiedenen Objekte.

c) Die Plattenkamera\*. Sie ist innerhalb des Vakuums montiert und kann 10 Photoplatten (Format 6×6) aufnehmen, die ohne Unterbrechung des Vakuums zur Belichtung in den Strahlengang gebracht werden können. Die Kamera ist von außen so verstellbar, daß der Primärfleck bei Reflexionsaufnahmen an den oberen Rand der Photoplatte gelegt werden kann. Die Bedienung erfolgt durch eine in Simmerringen gelagerte Durchführung, bei deren Betätigung aus dem oberen Vorratsraum eine in einer Kassette gelagerte Photoplatte in den Strahlengang klappt, die nach erfolgter Belichtung durch Weiterdrehen der Durchführung nach unten in den Kasten für die belichteten Platten fällt; und zwar so, daß die Schichtseite nach unten zeigt, wodurch sie ausreichend gegen Streulicht geschützt ist.

Der Vorgang ist schematisch in Fig. 5 dargestellt. In der Lage 1 sind drei Photokassetten angedeutet. Die Schichtseite der Platten zeigt nach oben. Durch Betätigung der Bedienungsvorrichtung wird

\* Von Dr. H. GÖRTSCHE im Institut entwickelt und entsprechend abgeändert.



über Zahnräder dem Ende *B* der Kassette die Auflage entzogen, während bei *A* die Auflage erhalten bleibt. Die Kassette schwingt deshalb in die Lage 2 und wird vom Elektronenstrahl *E* belichtet, wenn man eine vorgeschobene Blendklappe entfernt. Nach Schließen der Blendklappe entzieht man auch dem Ende *A* der Kassette die Auflage durch Betätigung der Bedienungsvorrichtung, so daß die Platte in die Lage 3 fällt. Die Schichtseite zeigt jetzt nach unten. Das Umklappen der Kassette wird durch eine Führung des Endes *A* längs einer schrägliegenden Gleitschiene erreicht, die der Platte eine Drehung erteilt. Die Kassette fällt weiter bis in die Lage 4. Die Auflage der Kassette besteht aus zwei Schlitten, die verschiedene Ansätze und Ausnehmungen tragen. Die Kassette ruht mit vier kleinen zylindrischen Stiften auf den Schlitten, die so bewegt werden, daß jeweils die Stifte (als Kreise gezeichnet) bei *B* bzw. *A* durch die Ausnehmung gleiten, so daß die Platte die Stationen 1 bis 4 durchläuft. Im oberen Kassettenraum legt sich während dieses Bewegungsablaufs die nächste Kassette so auf den Schlitten, daß sich bei Weiterdrehung der Drehdurchführung der eben beschriebene Vorgang wiederholt. Auf diese Weise können 10 Platten nacheinander belichtet werden.

### 3. Oberflächenuntersuchung elektrolytisch polierter Kupfereinkristalle nach Kathodenzerstäubung

a) *Elektrolytische Politur.* Aus einem Kupfereinkristall wurde ein zylindrisches Stück von 6 mm Höhe und 8 mm Durchmesser vorsichtig ausgesägt. Die (111)-Fläche wurde mit 004 Schmirgelpapier geglättet und darauf bei Zimmertemperatur 10 min lang in Orthophosphorsäure poliert ( $\rho = 1,42 \text{ g/cm}^3$ ,  $U = 1,75 \text{ V}$ ,  $j = 30 \text{ mA/cm}^2$ ). Die Politur wurde durch Herausnehmen des Kristalls unter Spannung beendet. Gleich darauf erfolgte Spülung in destilliertem Wasser, um eine Aufrauung der Oberfläche durch Ätzung der noch haftenden Säure zu verhindern.



Fig. 6. Elektrolytisch polierte (111)-Oberfläche von Kupfer, (110)-Azimut. Ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen gespült

Fig. 6 zeigt das Kupferinterferenzbild der auf diese Weise vorbehandelten (111)-Oberfläche im (110)-Azimut. Die Interferenzen sind senkrecht zur reflektierenden Oberfläche zu Strichen ausgezogen und die Intensitätsmaxima sind zu kleineren Winkeln versetzt. Die Größe

der Versetzung wurde zu  $\Delta r = 1,8$  mm für den (422)-Reflex bestimmt. Daraus ergibt sich nach 1. ein mittlerer Dachwinkel von etwa  $\delta_m = 1^\circ$  ( $V_i = 15$  V). Die Interferenzen des Kupfers sind von einem starken diffusen Untergrund umgeben.

b) *Kathodenzerstäubung der polierten Kupferoberfläche in Argon und Wasserstoff.* Führt man die Kathodenzerstäubung in Argon oder Wasserstoff aus, so gelangt man zu gleichartigen Interferenzbildern.

Fig. 7 zeigt die abgestäubte Kupferoberfläche. Die Zerstäubungsdaten waren: Zeitdauer  $t = 60$  sec, Stromdichte  $j = 150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Nachbeschleunigungsspannung 1,5 kV, Druck  $10^{-3}$  Torr Argon strömend, bei mit voller Saugleistung laufender Vakuumpumpe\*.



Fig. 7. (111)-Fläche von Cu aus Fig. 6 nach 1 min Zerstäubung in Argon [(110)-Azimut]. Man beachte die gegenüber Fig. 6 erhöhte Zahl der Reflexe und den verminderten Untergrund

Gegenüber Fig. 6 hat sich die Zahl der sichtbaren Kupferinterferenzen stark erhöht, ohne daß die Objektstellung in irgendeiner Weise verändert wurde. Der diffuse Untergrund zwischen den Interferenzen ist zurückgegangen und die Brillanz des Diagramms erhöht worden. Zur Herstellung der Aufnahme konnte mit etwa dem hal-

ben Strahlstrom gegenüber Fig. 6 photographiert werden. Die Belichtungszeit betrug 2 sec bei 41,5 kV Beschleunigungsspannung.

Die Länge und Versetzung der Interferenzen ist etwa die gleiche geblieben, woraus zu schließen ist, daß die Rauigkeit der Oberfläche nicht wesentlich geändert worden ist.

Daß eine Reinigung der Oberfläche stattgefunden hat, läßt sich einerseits an dem Verschwinden des diffusen Untergrundes erkennen, der offenbar durch den amorphen die Oxydation verhindernden Schutzfilm hervorgerufen wird; andererseits deutet die vermehrte Zahl der Interferenzen ebenfalls auf eine Entfernung dieses Films hin. Die Interferenzstrahlen können jetzt ungehindert austreten und werden nicht von der Schicht absorbiert.

Dieser Deutung entspricht auch folgende Beobachtung: elektrolytisch polierte Oberflächen (ebenso lange gelagerte Flächen) zeigen häufig im Interferenzbild nur diffusen Untergrund. Nach einer Kathodenzerstäubung von einigen 10 sec (Daten wie oben) tauchen die Interferenzen

\* Die daraus folgende abgetragene angenäherte Schichtdicke ist etwa 40 Å.

des Metalls auf. Die Dicke des Deckfilms war daher größer als die Eindringtiefe der Elektronen, so daß das Interferenzbild des Metalls nicht entstehen konnte.

Längere Zerstäubungszeiten oder größere Stromdichten bewirken eine Verkürzung der Reflexe und damit eine Aufrauhung der Oberfläche. Die Interferenzen erscheinen punktförmig und die Nachweisempfindlichkeit von Oberflächenfilmen sinkt (siehe 1.).

Zerstäubungszeiten unterhalb von 1 min lassen noch diffusen Untergrund im Interferenzbild zurück.

c) *Oxydbildung nach Kathodenzerstäubung und Lufteinlaß.* Wie auf S. 357 erwähnt, findet durch die Kathodenzerstäubung eine Entfernung des passivierenden Deckfilms statt.

Während eine elektrolytisch polierte Cu-Fläche bei Liegen an Luft (mehrere Tage) nicht oxydiert, beobachtet man an einer durch Kathodenzerstäubung gereinigten Cu-Fläche schon nach etwa 30 min Expositionszeit an Luft (760 Torr) neben den geschwänzten Interferenzen des Kupfers die des  $\text{Cu}_2\text{O}$ , das bei einer (111)-Oberfläche in Zwillingsstellung nach (111) aufwächst [Azimut (110)].

Während eine elektrolytisch polierte Cu-Fläche bei Liegen an Luft (mehrere Tage) nicht oxydiert, beobachtet man an einer durch Kathodenzerstäubung gereinigten Cu-Fläche schon nach etwa 30 min Expositionszeit an Luft (760 Torr) neben den geschwänzten Interferenzen des Kupfers die des  $\text{Cu}_2\text{O}$ , das bei einer (111)-Oberfläche in Zwillingsstellung nach (111) aufwächst [Azimut (110)].

Charakteristisch für die Einkristallreflexe des  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist die geringe Schärfe gegenüber den Cu-Reflexen (Fig. 8), was auf kleine Kristallite deutet. Ähnliches wurde an oxydierten Eiseneinkristallflächen beobachtet [4], dagegen nicht beim Zink (s. Fig. 14).

Die aufgewachsene Schichtdicke des Oxyds läßt sich bei der vorliegenden Rauigkeit der Oberfläche aus der maximalen durchstrahlbaren Filmdicke  $D_{\text{max}}$  nach 1. zu etwa 20 Å abschätzen. Verlängerung der Belüftungszeit auf 60 min bei Zimmertemperatur erhöht die Intensität des  $\text{Cu}_2\text{O}$  noch ein wenig. Die Interferenzen des Kupfers bleiben sichtbar, selbst noch nach 20 Std Belüftungszeit. Es stellt sich demnach eine Grenzschichtdicke ein.

Kürzere Belüftungszeiten (760 Torr) von etwa 5 min zeigen auch schon Oxyd, jedoch noch recht schwach.

d) *Entfernung der Oxydschicht durch Zerstäubung in Argon oder Wasserstoff.* Die oxydierte Kupferoberfläche kann durch eine Zerstäubung in Argon bzw. Wasserstoff vom Oxyd wieder befreit werden.

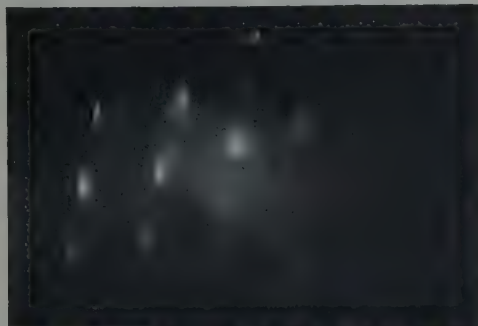


Fig. 8. Die gleiche Fläche wie in Fig. 7, nachdem sie etwa  $\frac{1}{2}$  Std der Luft (760 Torr) ausgesetzt worden war. Neben den geschwänzten Cu-Reflexen treten diffuse  $\text{Cu}_2\text{O}$  Reflexe auf. Zwillingsbildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  nach (111)

Das Bild, das aus der oxydierten Kupferoberfläche, die etwa 100 Std unter Luftfeinwirkung gestanden hatte, durch 1 min Zerstäubung (sonstige Daten wie oben) entstanden ist, ist identisch mit Fig. 7. Schon diese geringe Zerstäubungszeit liefert das Kupferinterferenzbild *ohne* Oxyd, was abermals auf eine Grenzschichtdicke für das Oxyd schließen läßt.

e) *Kathodenzerstäubung in Sauerstoff.* Um den Einfluß von Sauerstoff auf die Kupferoberfläche zu prüfen, wurde eine in Argonabgestäubte Oberfläche zunächst einer Sauerstoffatmosphäre von  $10^{-3}$  Torr ausgesetzt. Innerhalb eines Zeitraumes von 15 min ließ sich keine Oxydbildung



Fig. 9. Die gleiche Fläche wie in Fig. 7 nach Zerstäubung in Sauerstoff;  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Diagramm ohne Cu-Reflexe

nachweisen. Eine bei diesem Sauerstoffdruck ausgeführte Zerstäubung ergab dagegen wieder  $\text{Cu}_2\text{O}$  in Zwillingsstellung, jedoch waren die Reflexe stark verbreitert, so daß sie schlecht zu unterscheiden sind. Die Interferenzen des Kupfers sind jetzt nicht mehr sichtbar (Fig. 9). Die Entladung vermag also die Oxydbildung zu beschleunigen.

#### 4. Untersuchung elektrolytisch polierter $\beta$ -Messingekristalle

a) *Struktur des  $\beta$ -Messings und Wirkung der elektrolytischen Politur auf die Oberfläche.* Das  $\beta$ -Messing ist eine Legierung der Zusammen-



Fig. 10. Eine elektrolytisch polierte Oberfläche von  $\beta$ -Messing. Sie zeigt das Diagramm von  $\alpha$ -Messing

setzung  $\text{CuZn}$ . Sein Gitter ist kubisch raumzentriert, wobei die Ecken von Cu-Atomen gebildet werden, während im Zentrum ein Zn-Atom sitzt ( $a = 2,945 \text{ \AA}$  für 53 % Cu). Erhöhung des Kupfergehaltes führt zum sog.  $\alpha$ -Messing, in dem das Kupfer ein kubisch flächenzentriertes Gitter bildet, wobei statistisch einige Cu-Atome durch Zn ersetzt sind ( $a = 3,688 \text{ \AA}$  für Zn =

32%). Die elektrolytische Politur des  $\beta$ -Messings wurde nach Schmirgelung mit 004 Papier in Orthophosphorsäure ( $\rho = 1,42 \text{ g/cm}^3$ ,  $U = 1,9 \text{ V}$ ,  $j = 70 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ) bei Zimmertemperatur ausgeführt. Das



weißliche Aussehen der geschmirgelten Messingoberfläche verändert sich nach der Politur zu einer gelblichen Farbe, woraus man auf einen höheren Kupfergehalt der Oberfläche schließen kann. Das Interferenzbild des elektrolytisch polierten Messing Einkristalls zeigt Fig. 10. Es bestätigt die Vermutung eines höheren Kupfergehaltes, denn es stellt  $\alpha$ -Messing im (110)-Azimut an einer (111)-Fläche dar. Offenbar scheint Zink bei der Politur bevorzugt in Lösung gegangen zu sein.

Versetzt man die Poliersäure mit NaOH (zu 100 cm<sup>3</sup> Orthophosphorsäure wurden 25 cm<sup>3</sup> NaOH gegeben), so kann die bevorzugte Lösung von Zn verhindert werden, da die Natronlauge eine Fällung der Kupferionen als Hydroxyd bewirkt, während das entstehende Zinkhydroxyd in der Säure löslich ist. Das Lösungsgleichgewicht wird zugunsten des Kupfers verschoben. Das Interferenzbild des auf diese Weise behandelten  $\beta$ -Messings zeigt dann nicht mehr geschwänzte  $\alpha$ -Messing-Reflexe, sondern punktförmige  $\beta$ -Messing-Interferenzen, was auf eine Aufrauhung durch Ätzung der Oberfläche mittels der Natronlauge deutet.

b) *Freilegung des  $\beta$ -Messing Einkristalls durch Kathodenzerstäubung.* Über die Tiefe der Veränderung der Oberfläche durch die elektrolytische Politur (ohne NaOH) gibt die Kathodenzerstäubung Aufschluß. Erst nach einer Zerstäubungsdauer von 1 Std ( $2 \cdot 10^{-3}$  Torr Argon,  $j = 250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und 2 kV Nachbeschleunigung) konnte der  $\beta$ -Messing-einkristall im Interferenzbild erhalten werden. Die abgetragene Schichtdicke ist von der Größenordnung  $\frac{1}{2} \mu$ . Fig. 11 zeigt  $\beta$ -Messing [(110)-Azimut, (111)-Ebene in Reflexion]. Eine Schwänzung der Reflexe ist nicht mehr vorhanden; die Aufrauhung der Oberfläche ist so stark, daß die Interferenzen nur noch in Durchstrahlung steiler Spitzen entstehen. Aussagen über eventuelle Oberflächenfilme sind daher wegen der geringen Nachweisempfindlichkeit nicht möglich. Die abgestäubte Oberfläche zeigt optisch wieder die weißliche Farbe der geschmirgelten Fläche.

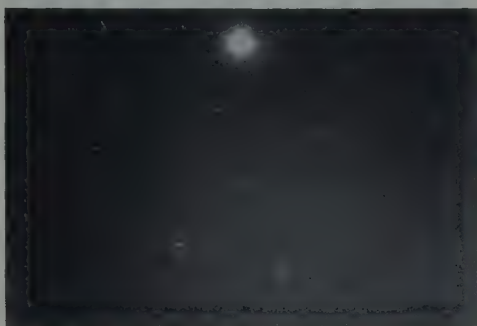


Fig. 11. Eine (111)-Oberfläche von  $\beta$ -Messing, (110)-Azimut, nach 1 Std Kathodenzerstäubung

## 5. Oberflächenuntersuchungen an $\alpha$ -Eiseneinkristallen

a) *Elektrolytische Politur.* Die (100)-Fläche eines  $\alpha$ -Eiseneinkristalles (kubisch raumzentriert) wurde mit 004 Schmirgelpapier geglättet und bei 80°C 1 min elektrolytisch poliert (Elektrolyt: 260 cm<sup>3</sup> Orthophosphor-



säure  $\varrho = 1,5 \text{ g/cm}^3 + 100 \text{ g CrO}_3$ ,  $U = 12 \text{ V}$ ,  $j = 3 \text{ A/cm}^2$ ). Fig. 12 zeigt das (100)-Azimut der (100)-Oberfläche. Die Eiseninterferenzen besitzen wieder die typische Schwänzung und Versetzung der Intensitätsmaxima zu kleineren Winkeln. Auch hier ist zwischen den Inter-

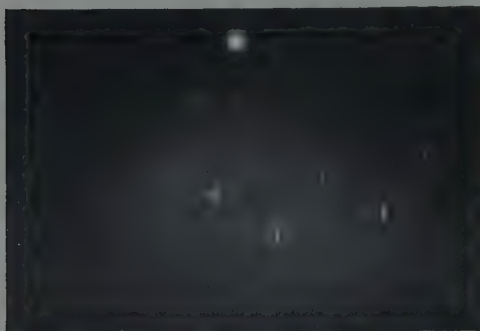


Fig. 12. Elektrolytisch polierte (100)-Oberfläche von  $\alpha$ -Eisen, (100)-Azimut

ferenzen wieder diffuser Untergrund sichtbar, der in manchen Fällen so stark ist, daß die Eisenreflexe nicht erscheinen.

b) *Kathodenzerstäubung der elektrolytisch polierten Eisenkristalle.* Im Unterschied zu den Ergebnissen beim Kupfer zeigen die abgestäubten Eisenkristalle, ohne daß sie der Luft ausgesetzt wurden, nicht mehr das Interferenzbild des

Eisens, sondern regelmäßig Oxyd (die Versuche wurden 10mal ausgeführt), und zwar handelt es sich um  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  vom Spinelltyp mit  $a = 8,41 \text{ \AA}$ , wie eine Ausphotometrierung ergab. Das Oxyd hat sich



Fig. 13. Die gleiche Fläche wie in Fig. 12 nach 3 min Zerstäubung in Argon. Diagramm von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Spinelltyp) im (110)-Azimut

mit der (100)-Ebene auf die (100)-Ebene des Eisens so aufgelagert, daß das (110)-Azimut des Oxyds dem (100)-Azimut des Eisens zugeordnet ist. Fig. 13 zeigt die Aufnahme, die aus Fig. 12 durch 3 min Zerstäubung ( $10^{-3}$  Torr Argon,  $j = 140 \mu\text{A/cm}^2$ , 2,5 kV Nachbeschleunigung) entstanden ist. Die Oxydbildung ist so stark, daß die Interferenzen des Eisens

ausgelöscht werden. Nur nach ganz kurzen Zerstäubungszeiten ( $1\frac{1}{2}$  min bei  $j = 80 \mu\text{A/cm}^2$ , 1 kV Nachbeschleunigung,  $10^{-3}$  Torr Argon) kann man vereinzelt noch Eisenreflexe neben dem Spinell nachweisen.

Längere Zerstäubungszeiten bis etwa 30 min lassen das Oxyd langsam schwächer werden, wobei punktförmige Eisenreflexe erscheinen. Das Oxyd zeigt sich schließlich nur noch in wenigen niedrigen Ordnungen. Hieraus ist jedoch nicht zu schließen, daß die Dicke des Oxydfilmes abgenommen hat, vielmehr zeigt die geringe Schwänzung der Eisen-

reflexe, daß sie in reiner Durchstrahlung entstehen, mithin eine raue Oberfläche vorliegt. Bei dieser durch die Kathodenzerstäubung aufgerauhten Oberfläche ist die Nachweisempfindlichkeit einer Oxydschicht stark verringert (s. S. 355).

Eine Abhängigkeit der Oxydbildung vom Polierelektrolyten wurde nicht festgestellt. Bei einer Politur der Eisenoberfläche mit Orthophosphorsäure ( $\rho = 1,316 \text{ g/cm}^3$ ,  $U = 1,5 \text{ V}$ ,  $j = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ) blieb die Eisenoberfläche noch etwas rau, wie die geringe Schwänzung und Versetzung der Reflexe zeigte. Die Zerstäubung lieferte demgemäß schon nach etwa 5 min neben den Oxydreflexen die des Eisens in punktförmiger Ausbildung. Die Verwendung von Wasserstoff als Entladungs- ergab ebenso Oxydbildung wie bei Argon.

Zusammenfassend läßt sich zu den Eisenuntersuchungen feststellen, daß die Zerstäubungsapparatur auch hier in der Lage ist, die Schutzschicht, die von der Politur zurückgeblieben ist, zu entfernen, daß sie aber gleichzeitig zu einer Beschleunigung der Oxydation des Eisens infolge des im Vakuum von  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr noch vorhandenen Sauerstoffs beiträgt. Es besteht die in weiteren Experimenten noch zu klärende Vermutung, daß die bei der Entladung entstehenden Sauerstoffionen diese rasche Oxydation hervorrufen, ähnlich wie bei Kupferflächen die Zerstäubung in Sauerstoff zu einer sofortigen Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  führte (s. 3 c). Der Sauerstoffpartialdruck allein (ohne laufende Entladung) reicht für die Erklärung der Oxydation nicht aus, da Versuche an Eisenaufdampfschichten bei gleichen Druckverhältnissen (etwa  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr) erst nach 2 Std Oxydbildung zeigen [4].

Offenbar ist die Zerstäubungsrate des Oxyds geringer als die Oxydbildung, obgleich das Druckverhältnis von Sauerstoff zu Argon nur etwa  $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{Ar}}} \approx \frac{10^{-5}}{10^{-3}} = 10^{-2}$  ist.

In weiteren Versuchen wird eine Herabsetzung dieses Verhältnisses angestrebt werden, um die Oxydbildung zu verhindern.

## 6. Kathodenzerstäubung von Zinkspaltflächen

a) *Herstellung der Oberflächen.* Beim Zink kann man im Unterschied zu den oben behandelten Metallen glatte Oberflächen durch Spalten des Einkristalls herstellen. Die Spaltfläche ist hoch glänzend und zeigt, abgesehen von manchmal auftretenden Stufen, völlige Glätte. Der Spaltprozeß wurde an der Luft sowie unter absolutem Alkohol ausgeführt.

Die Beobachtung mittels Elektronenbeugung in Reflexion liefert bei an der Luft gespaltenen und etwa 2 min der Luft ausgesetzten Flächen nicht das Interferenzbild des Zinks, sondern das Einkristalldiagramm des  $\text{ZnO}$ . Fig. 14 zeigt das (100)-Azimut der (001)-Spaltfläche. Die Interferenzen sind zu kleineren Winkeln versetzt und stark

geschwänzt, was auf eine glatte Oberfläche deutet. Aus der Versetzung der Mitten der (002)-, (004)-, (006)- und (008)-Reflexe ergab sich ein mit höherer Ordnung wachsendes inneres Potential von beziehungsweise etwa 4,5; 9; 13,5 und 18 V (für  $\delta = 0^\circ$  nach 1a errechnet). Ähnliche Werte für ZnO siehe [11] und [8].

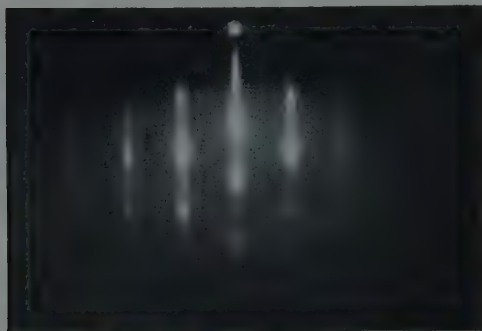


Fig. 14. Eine Spaltfläche von Zink zeigt das Diagramm von ZnO [(100)-Azimut]

zeigen nach Kathodenzerstäubung von 1 bis 2 min ( $10^{-3}$  Torr Argon,  $j = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Nachbeschleunigung 1 kV) im Interferenzbild Zn und ZnO, wobei die unter absolutem Alkohol gespaltenen Flächen das Zn nach

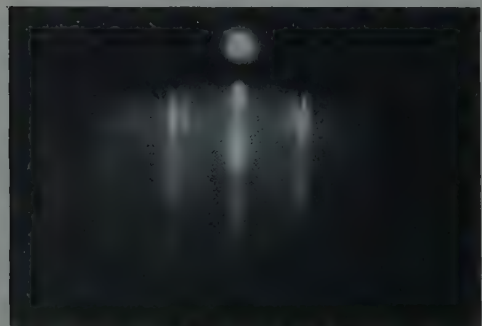


Fig. 15. Die gleiche Fläche wie in Fig. 14 nach 1 min Zerstäubung in Argon: Neben den ZnO-Reflexen treten Zn-Reflexe auf

Zinkspaltflächen, die unter absolutem Alkohol hergestellt wurden, liefern im Interferenzbild nur diffusen Untergrund. Sie sind offenbar von einer Deckschicht überzogen.

b) *Kathodenzerstäubung der Zinkspaltflächen.* Sowohl an der Luft als auch unter absolutem Alkohol hergestellte Spaltflächen zeigen nach Kathodenzerstäubung von 1 bis 2 min ( $10^{-3}$  Torr Argon,  $j = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Nachbeschleunigung 1 kV) im Interferenzbild Zn und ZnO, wobei die unter absolutem Alkohol gespaltenen Flächen das Zn nach kürzerer Zerstäubungszeit sichtbar werden lassen als die an der Luft hergestellten. Unterhalb von 1 min Zerstäubungszeit erhält man in beiden Fällen nur ZnO-Reflexe.

In Fig. 15 ist eine Aufnahme einer Zn-Fläche im (100)-Azimut wiedergegeben, die unter absolutem Alkohol gespalten und 1 min zerstäubt worden ist. Das ZnO ist ersichtlich ein-

kristallin und kantenparallel zum Zn aufgewachsen. Die Schwänzung und Versetzung der Reflexe ist noch groß, was auf eine nur geringfügige Aufrauhung der Oberfläche schließen läßt. Eine Pseudomorphie (Angleichung der Gitterkonstanten von Zn und ZnO) ist nicht festzustellen. Das ZnO hat normale Struktur, in Übereinstimmung mit [2], [11].

Eine Pseudomorphie sollte aber gerade in diesen dünnen Oxydschichten von etwa  $D < 6 \text{ \AA}$  Dicke bemerkbar sein. Man errechnet diesen Wert von  $D \approx 6 \text{ \AA}$  näherungsweise mit einem mittleren inneren

Potential von  $V_i = 9$  V und einer mittleren Streuweglänge  $l = 250$  Å aus der Versetzung des (004)-Reflexes von ZnO ( $\Delta r \approx 2$  mm) und dem daraus folgenden Dachwinkel  $\delta \approx \frac{1}{2}^\circ$  bei einem Glanzwinkel von  $\vartheta = 1^\circ$  nach 1. zu  $D = l \cdot \sin(\vartheta + \delta) \approx 6$  Å.

Die Ausmessung der Versetzung der Mitten der Zinkreflexe ergibt im Vergleich zu denen der ZnO-Reflexe etwas geringere Werte, woraus sich niedrigere innere Potentiale für die verschiedenen Ordnungen berechnen [beziehungsweise etwa 2,5; 6 und 9 V für die (002)-, (004)- und (006)-Reflexe].

Wird die 1 min zerstäubte Fläche anschließend der Luft (760 Torr) für eine Zeit von 10 min ausgesetzt, so verschwinden die Zinkinterferenzen gegenüber den ZnO-Reflexen. Die Dicke des Oxyds hat soweit zugenommen, daß die maximale durchstrahlbare Schichtdicke überschritten worden ist.

Länger zerstäubte Oberflächen (etwa 3 min) ergeben im Interferenzbild keine Auslöschung der Zinkinterferenzen nach Belüftung; es bleibt Zn und ZnO sichtbar, was einerseits auf

eine größere Rauhgkeit und andererseits auf die Einstellung einer Grenzsichtdicke des Oxyds deutet. Noch längere Zerstäubungszeiten (etwa ab 5 min) zeigen im Interferenzbild überhaupt das Oxyd nicht mehr (Fig. 16). Diese Fläche läßt auch nach Belüftung von etwa 20 min (760 Torr) noch kein Oxyd erkennen. Dieses deutet in Übereinstimmung mit dem eben angegebenen Befund auf eine mit einer Grenzsicht von Oxyd (etwa 50 Å) belegte *rauhe* Zinkfläche.

Es läßt sich also feststellen, daß die Zerstäubung in der Lage ist, die ZnO-Schicht zu reduzieren, sofern vor der Zerstäubung ein Vakuum von etwa  $3 \cdot 10^{-5}$  Torr erreicht worden ist. Bei schlechtem Vakuum wirkt die Zerstäubung oxydierend, wie eine Intensitätserhöhung des Oxyds im Interferenzbild anzeigte. Bei gutem Vakuum überwiegt die Abtragungsrate der Zerstäubung die Oxydation, wenn auch in geringerem Maße als beim Kupfer, bei welchem überhaupt keine Oxydation während der Zerstäubung in Argon beobachtet wurde.

In weiteren Versuchen soll durch Verbesserung der Vakuumverhältnisse die Anwendung der Kathodenzerstäubung zur Reinigung von Metalloberflächen erweitert werden.

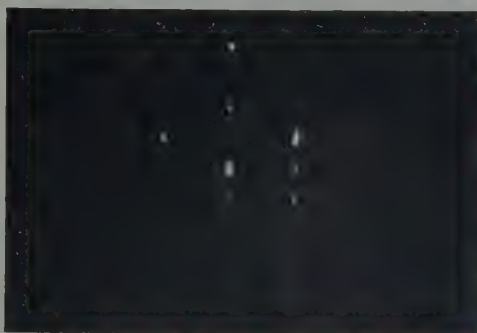


Fig. 16. Dieselbe Fläche nach 5 min Zerstäubung in Argon; die aufgeraute Fläche liefert nur noch Zn-Reflexe

Diese Untersuchungen wurden im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg ausgeführt. Für die Anregung und Förderung der Arbeit bin ich dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. RAETHER, zu großem Dank verpflichtet.

Der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ danke ich für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

*Anmerkung bei der Korrektur.* In einer kürzlich erschienenen Arbeit von E. MENZEL und Mitarbeitern [Z. Physik **142**, 241 (1955)] wird über die Herstellung von Einkristallen mit „reiner Oberfläche“ berichtet. Bei der Notwendigkeit, die Metalle über den Schmelzpunkt zu erhitzen, besteht die Gefahr, daß die Flächen bei den üblichen Vakuumverhältnissen nach dem Abkühlen mit Oxyd überzogen sind. Nach mündlicher Mitteilung werden keine  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Reflexe gefunden. Der Nachweis eines dünnen Reaktions- oder Oxydfilmes mit Interferenzen schneller Elektronen hat jedoch glatte Flächen zur Voraussetzung. Ob diese Oberflächen so eben waren, daß ihre Oxydfreiheit angenommen werden kann, ließe sich nur aus den Interferenzen bei kleinen Winkeln entnehmen, über die in der zitierten Arbeit leider nichts angegeben ist.

### Literatur

- [1] EHLERS, H.: Z. Physik **136**, 379 (1953). — [2] EHLERS, H., u. H. RAETHER: Naturwiss. **21**, 487 (1952). — [3] FOWLER, R. D.: Rev. Sci. Instrum. **6** (1935). — [4] HAASE, O.: Z. Naturforsch. (im Erscheinen). — HAASE, O.: Z. Physik **143**, 141 (1955). — [6] JACQUET, P. A.: Le polissage electrolytique et ses applications. St. Germain-en-Laye 1948. — [7] JACQUET, P. A., et JEAN: Rev. Métall. **48**, 537 (1951). — [8] JENKINS, R. O.: Proc. Phys. Soc. Lond. **47**, 109 (1935). — [9] KRANERT, LEISE, u. H. RAETHER: Z. Physik **122**, 248 (1944). — [10] RAETHER: Z. Naturforsch. **4a**, 582 (1949). — [11] RAETHER, H.: J. Phys. Radium **11**, 11 (1950). — [12] RAETHER, H.: Ergebn. exakt. Naturw. **24**, 81 (1951). — [13] RÜHLE, R.: Optik **5**, 463 (1949). — [14] WESEMAYER, H., u. H. RAETHER: Naturwiss. **39**, 398 (1952), s. a. Métaux et Corrosion **24**, 145 (1949) und **25**, 1 (1950).



Aus dem Mathematischen Seminar der Universität Bern

## Zur linearen Feldtheorie. IV (Statische Felder)

Von

WILLY SCHERRER

(Eingegangen am 7. Dezember 1955)

Unter Zugrundelegung einer geeigneten statisch-zentralsymmetrischen Basis-matrix erweisen sich alle symmetrischen Wirkungsansätze

$$W \equiv A_0 + A_1 W_1 + A_2 W_2 + A_3 W_3$$

als kompatibel. Da überdies im statisch-zentralsymmetrischen Fall gilt

$$W_1 \equiv 2W_2,$$

kann man sich auf die Ansätze

$$W \equiv A_0 + A_2 W_2 + A_3 W_3$$

beschränken.

Um den Anschluß an die klassischen Ergebnisse zu gewinnen, wird in der vorliegenden Arbeit die kosmologische Konstante  $A_0$  beiseite gelassen. Zur Behandlung gelangen also die Ansätze

$$W \equiv A_2 W_2 + A_3 W_3.$$

Da, wie die Detailanalyse zeigt, der Spezialfall  $A_3 = 0$  ausgeschieden werden muß, genügt es, die einparametrische Schar

$$W \equiv -(1 + \omega) W_2 + W_3$$

zu betrachten. Die Aufgabe besteht nun also darin, dasjenige  $\omega$  zu finden, welches den physikalischen Bedürfnissen am besten entspricht.

Die bis jetzt erzielten Ergebnisse sind folgende:

1. Die reine Zahl  $\omega$  muß auf das Intervall

$$-\frac{2}{3} < \omega < 1$$

beschränkt werden.

2. Für  $\omega = 0$  resultiert die EINSTEIN-SCHWARZSCHILDsche Lösung.

3. Für  $\omega \neq 0$  resultieren vier oder sechs strukturell verschiedene Lösungen, je nachdem  $\omega > 0$  oder  $\omega < 0$  ist. Unter diesen findet sich eine, welche für  $\omega \rightarrow 0$  stetig in die EINSTEIN-SCHWARZSCHILDsche Lösung übergeht. Diese Lösung liefert also das Gravitationsfeld und wird in der vorliegenden Arbeit genauer untersucht. Dabei ergibt sich für die klassischen EINSTEIN-Effekte folgendes Bild.

Wird der Parameter  $\omega$  vom Werte  $\omega = -\frac{1}{2}$  über  $\omega = 0$  bis zum Wert  $\omega = \frac{1}{3}$  geführt, so gilt:

a) Die Rotverschiebung zeigt unverändert den EINSTEINschen Wert.

b) Die Lichtablenkung steigt von  $1,45''$  über  $1,74''$  auf  $2,18''$ .

c) Die Perihelverschiebung des Planeten Merkur steigt von  $34''$  über  $43''$  auf  $52''$ .

4. Die übrigen Lösungen werden durch den Grenzübergang  $\omega \rightarrow 0$  ausgeschieden. Es stellt sich somit als weitere Aufgabe die Frage, ob für ein passendes  $\omega \neq 0$  unter diesen Lösungen solche gefunden werden können, welche einer physikalischen Interpretation fähig sind.

## § 1. Einleitung

Vorerst eine formale Bemerkung. In den vorausgehenden Arbeiten<sup>1</sup> habe ich die Basiselemente mit  $\psi_{i,k}$  bezeichnet. Mit Rücksicht auf die zunehmende Zeichenhäufung werde ich von jetzt an statt dessen das Zeichen  $g_{i,k}$  benützen. Unsere Linearformen erhalten somit die Gestalt

$$g_{\lambda,} \equiv g_{\lambda,\mu} \dot{x}_{\mu}, \quad (1)$$

und das zugeordnete metrische Feld lautet

$$G_{\varrho\sigma} = a^{\lambda\mu} g_{\lambda,\varrho} g_{\mu,\sigma} \quad (2)$$

oder — nach der früher erläuterten Normierung —

$$G_{\varrho\sigma} = a^{\lambda} g_{\lambda,\varrho} g_{\lambda,\sigma}. \quad (3)$$

In L III, §6 haben wir gesehen, daß die Wirkungsfunktion

$$W \equiv A_0 + W_2 - W_3 \quad (4)$$

bei Zugrundelegung einer statisch-zentralsymmetrischen Diagonalmatrix  $\|g_{\lambda,\mu}\|$  genau die EINSTEIN-SCHWARZSCHILDsche Lösung liefert. Die Betrachtung des allgemeinen symmetrischen Falls

$$W \equiv A_0 + A_1 W_1 + A_2 W_2 + A_3 W_3 \quad (5)$$

zeigt aber, daß diese Basis der Struktur der Linearformen nicht angemessen ist.

Folgende einfache Überlegung führt auf einen zweckdienlichen Ansatz. Für verschwindende Feldstärken

$$\dot{f}_{\lambda,\mu\nu} \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{\partial g_{\lambda,\mu}}{\partial x_{\nu}} - \frac{\partial g_{\lambda,\nu}}{\partial x_{\mu}} \right) = 0 \quad (6)$$

sind die Formen (1) totale Differentiale. Durch eine geeignete Koordinatentransformation können daher diese Formen im feldfreien Fall auf die Gestalt

$$g_{\lambda,} \equiv \dot{x}_{\lambda} \quad (7)$$

gebracht werden. Führen wir jetzt durch

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= r \sin \vartheta \cos \varphi \\ x_2 &= r \sin \vartheta \sin \varphi \\ x_3 &= r \cos \vartheta \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

räumliche Polarkoordinaten ein, so erhalten wir aus (7)

$$\left. \begin{aligned} g_{0,} &= \dot{x}_0 \\ g_{1,} &= \dot{r} \sin \vartheta \cos \varphi + r \cos \vartheta \cos \varphi \dot{\vartheta} - r \sin \vartheta \sin \varphi \dot{\varphi} \\ g_{2,} &= \dot{r} \sin \vartheta \sin \varphi + r \cos \vartheta \sin \varphi \dot{\vartheta} + r \sin \vartheta \cos \varphi \dot{\varphi} \\ g_{3,} &= \dot{r} \cos \vartheta - r \sin \vartheta \dot{\vartheta} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

<sup>1</sup> Vergleiche die Literaturangaben und Zeichenerklärungen am Schluß.

Eine statische Matrix, welche nur eine radiale Störung aufweist, erhalten wir daher durch folgende Tabelle:

$$\begin{array}{c}
 g_{0,0} = f(r); \quad g_{0,k} = g_{i,0} = 0, \\
 \begin{array}{ccc}
 h(r) \sin \vartheta \cos \varphi, & r \cos \vartheta \cos \varphi, & -r \sin \vartheta \sin \varphi \\
 g_{i,k} = h(r) \sin \vartheta \sin \varphi, & r \cos \vartheta \sin \varphi, & r \sin \vartheta \cos \varphi \\
 h(r) \cos \vartheta, & -r \sin \vartheta, & 0
 \end{array}
 \end{array} \quad \begin{array}{l} (10a) \\ (10b) \end{array}$$

Zum Unterschied gegenüber (8) haben wir jetzt in (10) natürlich zu lesen

$$r = x_1, \quad \vartheta = x_2, \quad \varphi = x_3. \quad (11)$$

Speziell für (10b) sollen folgende Festsetzungen gelten:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Formenindex } i = \text{Zeilenindex,} \\ \text{Koordinatenindex } k = \text{Spaltenindex.} \end{array} \right\} \quad (12)$$

Außerdem sollen wie üblich in der Zerspaltung griechische Indizes  $\lambda, \mu, \dots$  laufen von 0 bis 3 und lateinische Indizes  $i, k, \dots$  von 1 bis 3.

Für die Determinante der totalen Matrix (10) erhalten wir daher

$$\text{Det } |g_{\lambda,\mu}| = g = f h r^2 \sin \vartheta. \quad (13)$$

Führt man die Matrix (10) in (3) ein, so erhält man die Koeffizienten des SCHWARZSCHILDschen Linienelementes.

Für die zu (10) gehörige Matrix  $g^{i,\mu}$  schließlich ergibt sich folgende Tabelle:

$$\begin{array}{c}
 g^{0,0} = \frac{1}{f}; \quad g^{0,k} = g^{i,0} = 0, \\
 \begin{array}{ccc}
 \frac{\sin \vartheta \cos \varphi}{h}, & \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r}, & -\frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \\
 g^{i,k} = \frac{\sin \vartheta \sin \varphi}{h}, & \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r}, & \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \\
 \frac{\cos \vartheta}{h}, & -\frac{\sin \vartheta}{r}, & 0
 \end{array}
 \end{array} \quad \begin{array}{l} (14a) \\ (14b) \end{array}$$

## § 2. Feldstärken und Energie-Impuls-Komponenten

Wir führen die vorbereitende Rechnung so allgemein, daß sie alle Wirkungsfunktionen §1 (5) umfaßt. Die Rechnung zeigt, daß jeder aus  $W_1$  entspringende Term das Doppelte des entsprechenden aus  $W_2$  entspringenden Termes liefert. Es genügt daher, sich auf Wirkungsfunktionen

$$W \equiv A_0 + A_2 W_2 + A_3 W_3 \quad (1)$$

zu beschränken.

Wir setzen zur Abkürzung

$$F \equiv \frac{f'}{2h f}; \quad H \equiv \frac{1-h}{2r h}, \quad (2)$$

wobei der Strich die Ableitung nach  $r$  bedeutet. Zur Erleichterung des Lesers stelle ich zuerst die Feldstärken in zwei Tabellen zusammen.

$$\begin{aligned} f_{0,0l} &= f' \delta_{1l}; & f_{0,kl} &= f_{i,k0} = 0, & (3a) \\ \|f_{i,kl}\| &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0, & (h-1) \sin \vartheta \sin \varphi, & (h-1) \cos \vartheta \cos \varphi \\ 0, & -(h-1) \sin \vartheta \cos \varphi, & (h-1) \cos \vartheta \sin \varphi \\ 0, & 0, & -(h-1) \sin \vartheta \end{vmatrix}, & (3b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_{0,i}^{0l} &= h F g^{l,1}; & f_{0,i}^{kl} &= f_{i,i}^{k0} = 0, & (4a) \\ \|f_{i,i}^{kl}\| &= H \begin{vmatrix} 0, & -\cos \vartheta, & \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \vartheta, & 0, & -\sin \vartheta \cos \varphi \\ -\sin \vartheta \sin \varphi, & \sin \vartheta \cos \varphi, & 0 \end{vmatrix}. & (4b) \end{aligned}$$

Die Indizesbezeichnung in (3b) und (4b) bedarf einer Erläuterung. Wegen der Antisymmetrie der  $f_{i,kl}$  genügt es, sich auf die Paare

$$kl = 23, 31, 12 \quad (5)$$

zu beschränken und diesen Paaren die Rolle einfacher Indizes zuzuweisen im Sinne der Festsetzungen

$$(23) = 1, \quad (31) = 2, \quad (12) = 3. \quad (6)$$

Die Tabellen (3b) und (4b) sind nun so zu lesen, daß die Paare  $kl$  gemäß (6) als *Spaltenindizes* fungieren. Der Index  $i$  dagegen stellt in (3b) und (4b) den *Zeilenindex* dar.

Gestützt auf L III, § 2 bzw. L II, § 2 erhält man nun als *Wirkungsdichte*

$$\mathfrak{B} = [\mathcal{A}_0 - \mathcal{A}_2(F^2 + 2H^2) - \mathcal{A}_3(F + 2H)^2] g, \quad (7)$$

als *Energiedichte*

$$\mathfrak{T}^{0,0} = [\mathcal{A}_0 + 2(F^2 - 2H^2) + \mathcal{A}_3(F^2 - 4H^2)] g^{0,0} g \quad (8)$$

und als *Impulsdichte*

$$\mathfrak{T}^{i,k} = \left\{ \begin{aligned} &[\mathcal{A}_0 + \mathcal{A}_2(F^2 + 2H^2) + \mathcal{A}_3(F + 2H)^2] \delta^{1k} \\ &- F[\mathcal{A}_0 + \mathcal{A}_2 F + \mathcal{A}_3(F + 2H)] (1 - \delta^{1k}) \end{aligned} \right\} g^{i,k} g. \quad (9)$$

In (9) wird über  $k$  nicht summiert und  $\delta^{1,k}$  bedeutet wie üblich das KRONECKER-Symbol.

Schließlich erhalten wir für die linken Seiten der Feldgleichungen (G, §11)

$$\frac{\partial f^{\lambda, \mu \nu}}{\partial x_\nu} = \mathfrak{L}^{\lambda, \mu} \quad (10)$$

folgende Ausdrücke:

$$\frac{\partial f^{0, 0 n}}{\partial x_n} = - \frac{\{r^2 [A_2 F + A_3 (F + 2H)]\}'}{r^2 h} g^{0, 0} g \quad (11)$$

und

$$\frac{\partial f^{i, k n}}{\partial x_n} = - \left\{ \begin{array}{l} \frac{2[A_2 H + A_3 (F + 2H)]}{r} \delta^{1k} \\ + \frac{[r f (A_2 H + A_3 (F + 2H))]' }{r f h} (1 - \delta^{1k}) \end{array} \right\} g^{i, k} g. \quad (12)$$

### § 3. Die Feldgleichungen

Führen wir die Ausdrücke (8), (9), (11) und (12) des vorausgehenden Paragraphen in die allgemeinen Feldgleichungen (10) daselbst ein, so erhalten wir entsprechend den Zeigerkombinationen 0,0;  $i, 1$  und  $i, k$  für  $k \neq 1$  drei Gleichungen für die zwei unbekannten Funktionen  $f(r)$  und  $h(r)$ :

$$- \frac{\{r^2 [A_2 F + A_3 (F + 2H)]\}'}{r^2 h} = A_0 + A_2 (F^2 - 2H^2) + A_3 (F^2 - 4H^2), \quad (1_0)$$

$$- \frac{2[A_2 H + A_3 (F + 2H)]}{r} = A_0 + A_2 (F^2 + 2H^2) + A_3 (F + 2H)^2, \quad (1_1)$$

$$- \frac{\{r f [A_2 H + A_3 (F + 2H)]\}'}{r f h} = A_0 - F [A_2 F + A_3 (F + 2H)]. \quad (1_2)$$

Für die weitere Analyse empfiehlt es sich, (1<sub>0</sub>) und (1<sub>2</sub>) partiell umzuformen in

$$\left. \begin{aligned} - \frac{\{r [A_2 F + A_3 (F + 2H)]\}'}{r h} &= \frac{A_2 F + A_3 (F + 2H)}{r} + A_0 \\ &+ A_2 (F^2 + 2FH - 2H^2) + A_3 F (F + 2H) \end{aligned} \right\} \quad (1'_0)$$

und

$$- \frac{\{r [A_2 H + A_3 (F + 2H)]\}'}{r h} = A_0 - A_2 F (F - 2H) + A_3 F (F + 2H). \quad (1'_2)$$

Jetzt kann man zeigen, daß die Gl. (1'<sub>0</sub>) eine Folge ist von (1<sub>1</sub>) und (1'<sub>2</sub>). Es liegt also keine Überbestimmung vor. Als endgültige Feldgleichungen bleiben uns somit nur noch die Gln. (1<sub>1</sub>) und (1'<sub>2</sub>). Da diese beiden Gleichungen die Grundlage für alles weitere bilden, stellen wir sie noch einmal gesondert zusammen:

$$- \frac{2[A_3 F + (A_2 + 2A_3)H]}{r} = A_0 + (A_2 + A_3)F^2 + 4A_3 FH + 2(A_2 + 2A_3)H^2 \quad (2)$$



und

$$\frac{\{r[A_3 F + (A_2 + 2A_3)H]\}'}{r h} = A_0 - (A_2 - A_3)F^2 + 2(A_2 + A_3)FH. \quad (3)$$

Hätten wir uns darauf beschränkt, das Integral

$$I = \int \mathfrak{B} dx \quad (4)$$

mit der speziellen Wirkungsichte § 2 (7) zu variieren, so hätten wir von vornherein nur zwei Gleichungen erhalten. Doch ist dieses Verfahren im allgemeinen nicht zulässig. Es ist ein reiner Zufall, daß es im vorliegenden Falle auf die richtige Lösung führt. Die korrekte Reihenfolge der Operationen muß immer folgende sein:

1. Aufstellung der allgemeinen Feldgleichungen,
2. Einführung besonderer Symmetrien.

Bei dieser Reihenfolge zeigt sich z. B., daß Diagonalmatrizen  $\|g_{i,k}\|$  nur bei dem in L III, § 6 behandelten klassischen Spezialfall  $A_2 + A_3 = 0$  keinen Widerspruch ergeben.

Im Rahmen seiner letzten Theorie hat EINSTEIN die Forderung aufgestellt, die Feldgleichungen möglichst „stark“ zu wählen. Wie man sieht, wird diese Forderung durch die vorliegende Theorie automatisch erfüllt.

Als glücklichen Umstand möchte ich weiter die Tatsache bezeichnen, daß die kosmologische Konstante  $A_0$  die Kompatibilität des Systems nicht stört. Man wird allerdings den Eindruck nicht los, das kosmologische Glied sei eine künstliche Angelegenheit. Doch das Bedürfnis zu seiner Einführung ist in einer reinen Feldtheorie größer als in der EINSTEINSCHEN Gravitationstheorie, weil zur summarischen Veranschlagung der Totalenergie keine phänomenologische Masse zur Verfügung steht. Dies gilt zum mindesten für den statischen Fall. Beim dynamischen Fall muß diese Frage erneut geprüft werden.

#### § 4. Die allgemeine Lösung

Um einen sicheren Anschluß an die klassischen Ergebnisse der EINSTEINSCHEN Gravitationstheorie zu gewinnen, lassen wir jetzt das kosmologische Glied beiseite. Nach § 2 (1) beschränken wir uns also auf die Wirkungsfunktionen

$$W \equiv A_2 W_2 + A_3 W_3. \quad (1)$$

Im weiteren deuten schon die allgemeinen Ergebnisse von L III, § 4 darauf hin, daß der Spezialfall  $A_3 = 0$  vermieden werden muß. Dies wird auch durch eine genauere Analyse bestätigt. Ohne Einschränkung der

Allgemeinheit dürfen wir daher setzen:

$$A_0 = 0; \quad A_2 = -(1 + \omega); \quad A_3 = 1. \quad (2)$$

Führen wir nun die Abkürzung

$$\Phi \equiv \frac{r f'}{f} \quad (3)$$

ein, so geht §2 (2) über in

$$F \equiv \frac{\Phi}{2r h}; \quad H \equiv \frac{1 - h}{2r h}. \quad (4)$$

Mit den Größen (2), (3) und (4) gehen wir nun in die Feldgleichungen §3 (2) und (3) und erhalten

$$(2 - \omega \Phi)^2 = 2[(1 + \omega)(2 - \omega) - \omega(1 - \omega)h^2] \quad (5)$$

und

$$-2r h \left( \Phi + \frac{1 - \omega}{h} \right)' = \Phi [(2 + \omega)\Phi + 2\omega(h - 1)]. \quad (6)$$

Um bei der Auflösung von (5) nach  $\Phi$  Wurzeln zu vermeiden, schreiben wir für die rechte Seite von (5)

$$2[(1 + \omega)(2 - \omega) - \omega(1 - \omega)h^2] = 4k^2 \quad (7)$$

und rationalisieren das quadratische Gebilde (7) durch die Parameterdarstellung

$$\left. \begin{aligned} h &= -\frac{p^2 - 2p + \alpha}{p^2 - \alpha}; \\ k &= \pm \frac{p^2 - 2\alpha p + \alpha}{p^2 - \alpha}; \end{aligned} \right\} \quad \alpha = -\frac{\omega(1 - \omega)}{2}. \quad (8)$$

Je nach dem Vorzeichen von  $k$  in (8) haben wir also zwei Fälle zu unterscheiden. Bevor wir diese im Detail behandeln, empfiehlt es sich, einige Abkürzungen einzuführen

$$\left. \begin{aligned} \beta &= -\frac{2 - \omega - \omega^2}{2\omega} = -\frac{(2 + \omega)(1 - \omega)}{2\omega} \\ \gamma^2 &= 1 - \alpha = \frac{2 + \omega - \omega^2}{2} = \frac{(2 - \omega)(1 + \omega)}{2} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

wobei gilt

$$1 - \beta = \gamma^2/\omega. \quad (10)$$

Weiter benötigen wir

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{2}{2 + 3\omega}; & \eta &= \frac{2 + \omega}{2 + 3\omega} \\ \zeta &= -\frac{2\omega}{2 + 3\omega}; & \tau &= \frac{2 - \omega}{2 + 3\omega} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

woraus folgt

$$\zeta = -\omega \xi; \quad \tau = 2\eta - 1. \quad (12)$$

Das EINSTEINSche Gravitationsfeld stellt sich bei  $\omega=0$  ein. Ein Blick auf die Größen (11), die als Exponenten auftreten werden, zeigt uns also schon, daß wir  $\omega$  auf das Innere des Intervalls

$$-\frac{2}{3} < \omega < 2 \quad (13)$$

beschränken müssen.

Nun gehen wir zur Behandlung der einzelnen Fälle über, notieren aber vorgängig die in beiden Fällen gültige Funktion

$$h = - \frac{[p - (1 + \gamma)][p - (1 - \gamma)]}{p^2 - \alpha}. \quad (14)$$

Fall I:

$$k = \frac{p^2 - 2\alpha p + \alpha}{p^2 - \alpha}, \quad (15')$$

$$\Phi = - \frac{2(1 - \omega)(p - 1)}{p^2 - \alpha}. \quad (16')$$

Die Differentialgleichung (6) geht über in

$$\frac{(1 - \beta)(p^2 - \alpha) dp}{(p - 1)(p - \beta)[p - (1 + \gamma)][p - (1 - \gamma)]} = \frac{dr}{r}. \quad (17')$$

und die Kombination von (3) und (16') mit (17') liefert

$$\frac{-2(1 - \omega)(1 - \beta) dp}{(p - \beta)[p - (1 + \gamma)][p - (1 - \gamma)]} = \frac{df}{f}, \quad (18')$$

Durch Integration von (17') und (18') erhalten wir  $r$  und  $f$  als Funktionen von  $p$ :

$$\frac{r}{a} = \frac{|p - (1 + \gamma)|^{\xi\gamma + \eta}}{|p - 1|^{\xi} |p - \beta|^{\eta} |p - (1 - \gamma)|^{\xi\gamma - \eta}}, \quad (19')$$

$$\frac{f}{b} = \frac{|p - \beta|^{2\xi} |p - (1 - \gamma)|^{\xi\gamma - \zeta}}{|p - (1 + \gamma)|^{\xi\gamma + \zeta}}. \quad (20')$$

Die allgemeine Lösung von Fall I wird somit vollständig gegeben durch die Formeln (14), (19') und (20') in Verbindung mit den Zeichenerklärungen (9) und (11). Aus der genaueren Betrachtung der Lösung entnimmt man unschwer, daß das Zulässigkeitsintervall (13) für  $\omega$  weiter eingeschränkt werden muß auf

$$-\frac{2}{3} < \omega < 1. \quad (21)$$

Fall II.

$$k = - \frac{p^2 - 2\alpha p + \alpha}{p^2 - \alpha}, \quad (15'')$$

$$\Phi = \frac{4p(p - 1)}{\omega(p^2 - \alpha)}. \quad (16'')$$

Die Differentialgleichung (6) geht über in

$$\frac{\omega(p^2 - \alpha) dp}{2p\left(p + \frac{\omega}{2}\right)[p - (1 + \gamma)][p - (1 - \gamma)]} = \frac{dr}{r}, \quad (17'')$$

und die Kombination von (3) und (16'') mit (17'') liefert

$$\frac{2(p-1)dp}{\left(p + \frac{\omega}{2}\right)[p - (1+\gamma)][p - (1-\gamma)]} = \frac{df}{f}. \quad (18'')$$

Durch Integration von (17'') und (18'') erhalten wir wiederum  $r$  und  $f$  als Funktionen von  $p$ :

$$\frac{r}{a} = \frac{|p - (1-\gamma)|^{\xi\gamma+\eta}}{|p| \left| p + \frac{\omega}{2} \right|^{\tau} |p - (1+\gamma)|^{\xi\gamma-\eta}}, \quad (19'')$$

$$\frac{f}{b} = \frac{\left| p + \frac{\omega}{2} \right|^{-\frac{4\eta}{\omega}} |p - (1+\gamma)|^{-\frac{2}{\omega}(\xi\gamma-\eta)}}{|p - (1-\gamma)|^{-\frac{2}{\omega}(\xi\gamma+\eta)}}. \quad (20'')$$

Die allgemeine Lösung von Fall II wird also gegeben durch die Formeln (14), (19'') und (20'') in Verbindung mit den Zeichenerklärungen (9) und (11).

Aus den Formeln (19') und (19'') ersieht man, daß für Werte  $\omega < 0$  aus dem Intervall (21) der Radius  $r$  an sechs Stellen einen Pol aufweist, nämlich bei  $p = 1, \beta, 1-\gamma; 0, -\frac{\omega}{2}, 1+\gamma$ . Für  $\omega > 0$  verwandeln sich die Pole  $1+\gamma$  und  $1-\gamma$  in Nullstellen.

Wir haben also mit vier oder sechs strukturell verschiedenen Lösungen zu rechnen, je nachdem  $\omega > 0$  oder  $\omega < 0$  ist.

Die Pole  $p=1$  und  $p=0$  sind ausgezeichnet, weil sie nicht als Nullstellen in die die Metrik bestimmenden Funktionen  $h$  und  $f$  eingehen, wie man aus (14), (20') und (20'') ersieht. Für diese beiden Pole nehmen daher  $h$  und  $f$  von Null verschiedene endliche Werte an. Somit ist es möglich, die zugehörigen Lösungen derart zu normieren, daß sie im Unendlichen in die pseudoeuklidische Metrik übergehen. Bei den übrigen Lösungen trifft dies nicht zu.

Wir kommen daher zum Schluß, daß nur die zu den Polen  $p=1$  und  $p=0$  gehörigen Lösungen ohne Einbeziehung des kosmologischen Gliedes statisch interpretiert werden dürfen.

Jetzt bleibt nur noch die Frage, welche von beiden verbleibenden Lösungen zur Normierung des ganzen Systems geeignet ist. Darüber entscheidet der Grenzübergang  $\omega \rightarrow 0$ , denn er liefert nach (2)  $A_2 + A_3 = 0$  und nach L III, §6 wissen wir, daß in diesem Falle das EINSTEINSche Gravitationsfeld resultiert. Über diesen Punkt könnte noch ein Zweifel bestehen, weil wir in §1 (10) eine andere Basismatrix gewählt haben als in L III, §6. Die Rechnung zeigt aber, daß auch mit der neuen Basis das EINSTEINSche Gravitationsfeld herauskommt.

Nimmt man nun den Grenzübergang  $\omega \rightarrow 0$  an dem den Pol  $p=0$  enthaltenden Fall II vor, so degeneriert die Radialfunktion (19'') in eine Konstante. Wir kommen also zum Ergebnis, daß die Normierung des ganzen Systems nur auf Grund derjenigen Lösung vorgenommen werden kann, welche den Pol  $p=1$  enthält. Dieser Schluß ist natürlich nur zulässig, wenn man sich auf den statischen Fall beschränkt und auf das kosmologische Glied verzichtet.

### § 5. Das Gravitationsfeld

Wir gehen jetzt dazu über, die ausgezeichnete Lösung mit dem Pol  $p=1$  in ausreichender Näherung zu bestimmen. Da diese Lösung, wie wir sehen werden, für  $\omega \rightarrow 0$  in das EINSTEINSche Gravitationsfeld übergeht, wollen wir sie „Gravitationsfeld“ nennen.

Wir gehen aus von den Formeln (14), (19') und (20') des vorausgehenden Paragraphen und transformieren den Parameter  $p$  gemäß

$$1 - p = \gamma^2 u \quad (1)$$

in den neuen Parameter  $u$ , so daß nun der Pol an die Stelle  $u=0$  zu liegen kommt. Die rechten Seiten von (19') und (20') erhalten dadurch einen konstanten Faktor, den wir wieder ausschalten können, indem wir die Konstanten  $a$  und  $b$  auf den linken Seiten transformieren gemäß

$$\frac{a}{|\gamma|} \left| \frac{\omega}{\gamma} \right|^\tau \rightarrow a; \quad b \left| \frac{\gamma}{\omega} \right|^{2\zeta} \rightarrow b. \quad (2)$$

Die Formeln (14), (19') und (20') gehen damit über in

$$h = \frac{1 - \gamma^2 u^2}{1 - 2u + \gamma^2 u^2}, \quad (3)$$

$$\frac{r}{a} = \frac{|1 + \gamma u|^{\xi\gamma + \eta}}{|u| |1 - \omega u|^\tau |1 - \gamma u|^{\xi\gamma - \eta}}, \quad (4)$$

$$\frac{f}{b} = \frac{|1 - \omega u|^{2\zeta} |1 - \gamma u|^{\xi\gamma - \zeta}}{|1 + \gamma u|^{\xi\gamma + \zeta}}. \quad (5)$$

Die an sich willkürliche Bruchdarstellung der rechten Seiten von (4) und (5) ist so gewählt, daß für  $-\frac{2}{3} < \omega < 0$  alle vorkommenden Exponenten positiv ausfallen. Nebenbei bemerkt, existiert nur für diese Hälfte des Zulässigkeitsintervalls § 4 (21) ein „Gravitationsradius“, nämlich dort, wo  $h$  einen Pol aufweist. Doch spielt derselbe keine Rolle, da sich die ganze Entwicklung weit ab von ihm abspielt.

Bei  $u=0$  haben wir  $r=\infty$ . Wir setzen also  $b=1$ , damit im Unendlichen die Lichtgeschwindigkeit erreicht wird. Schließlich können wir die Absolutstriche fallen lassen und  $u$  positiv annehmen. Der Effekt eines negativen  $u$  kann dann durch ein negatives  $a$  kompensiert werden.



Wir setzen somit endgültig

$$h = \frac{1 - \gamma^2 u^2}{1 - 2u + \gamma^2 u^2}, \quad (6_1)$$

$$\frac{r}{a} = \frac{(1 + \gamma u)^{\xi \gamma + \eta}}{u(1 - \omega u)^{\tau} (1 - \gamma u)^{\xi \gamma - \eta}} = \frac{1}{\varrho}, \quad (6_2)$$

$$f = \frac{(1 - \omega u)^{2\xi} (1 - \gamma u)^{\xi \gamma - \zeta}}{(1 + \gamma u)^{\xi \gamma + \zeta}}, \quad (6_3)$$

Um die klassischen Effekte zu berechnen, benötigen wir die Kenntnis von  $\varrho$  und  $f$  bis zur dritten Näherung. Die Berechnung ergibt

$$\frac{\varrho}{u} = 1 - (2 - \omega)u + \frac{1}{2}(2 - \omega)(3 - \omega)u^2 + \dots, \quad (7)$$

sowie

$$\left. \begin{aligned} f &= 1 - 2(1 - \omega)u + (1 - \omega)(2 - 3\omega)u^2 - \\ &\quad - \frac{1}{3}(1 - \omega)(6 - 13\omega + 11\omega^2)u^3 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Aus (8) folgt

$$\left. \begin{aligned} f^{-2} &= 1 + 4(1 - \omega)u + 2(1 - \omega)(4 - 3\omega)u^2 + \\ &\quad + \frac{8}{3}(1 - \omega)(18 - 19\omega + 5\omega^2)u^3 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

das man ebenfalls benötigt.

Die entsprechende Näherung für  $h$  ermittelt man leicht aus (6<sub>1</sub>), falls man sie nötig hat.

## § 6. Die Bahngleichungen

Wir nehmen jetzt an, der Probekörper (Planet) bewege sich in einer geodätischen Linie des Gravitationsfeldes. Das maßgebende Linienelement lautet

$$\dot{s}^2 = f^2 \dot{x}_0^2 - \dot{\sigma}^2, \quad (1)$$

wobei  $\dot{\sigma}$  definiert ist durch

$$\dot{\sigma}^2 = h^2 \dot{r}^2 + r^2 (\dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2). \quad (2)$$

Der Unterschied gegenüber dem klassischen Fall besteht nun darin, daß  $r$  jetzt eine Funktion des Parameters  $p$  ist. An Stelle von (2) tritt daher

$$\dot{\sigma}^2 = q^2 \dot{p}^2 + r^2 (\dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2) \quad (3)$$

mit

$$q = h \frac{dr}{dp}. \quad (4)$$

Als Differentialgleichungen der geodätischen Linien des durch (1) und (3) bestimmten Linienelementes, bezogen auf die Länge  $s$  als Kurvenparameter, ergeben sich folgende Gleichungen:

$$x_0'' + \frac{2}{f} \frac{df}{dp} x_0' p' = 0, \quad (5_0)$$

$$p'' + \frac{f}{q^2} \frac{df}{dp} x_0'^2 + \frac{1}{q} \frac{dq}{dp} p'^2 - \frac{r}{q^2} \frac{dr}{dp} (\vartheta'^2 + \sin^2 \vartheta \varphi'^2) = 0, \quad (5_1)$$

$$\vartheta'' + \frac{2}{r} \frac{dr}{dp} p' \vartheta' - \sin \vartheta \cos \vartheta \varphi'^2 = 0, \quad (5_2)$$

$$\varphi'' + \frac{2}{r} \frac{dr}{dp} p' \varphi' + 2 \cotg \vartheta \vartheta' \varphi' = 0. \quad (5_3)$$

Die Gl. (5<sub>2</sub>) bringt die „Ebenheit“ der Bahn zum Ausdruck und wird am einfachsten durch  $\vartheta = \pi/2$  befriedigt. Die Gl. (5<sub>1</sub>) aber kann in bekannter Weise durch das Integral der Bogenlänge ersetzt werden. Das System (5) geht daher über in

$$x_0'' + \frac{2}{f} \frac{df}{dp} x_0' p' = 0, \quad (6_0)$$

$$f^2 x_0'^2 - q^2 p'^2 - r^2 \varphi'^2 = 1, \quad (6_1)$$

$$\vartheta - \frac{\pi}{2} = 0, \quad (6_2)$$

$$\varphi'' + \frac{2}{r} \frac{dr}{dp} p' \varphi' = 0. \quad (6_3)$$

Aus (6<sub>0</sub>) und (6<sub>3</sub>) gewinnt man die Integrale

$$x_0' = \frac{A}{f^2}; \quad \varphi' = \frac{B}{r^2}, \quad (7)$$

welche eingeführt in (6<sub>1</sub>) die Schlußgleichung liefern:

$$p' = \frac{1}{q} \sqrt{\frac{A^2}{f^2} - \frac{B^2}{r^2} - 1}. \quad (8)$$

Die Gln. (7) und (8) müssen nun mit den NEWTONSchen Gleichungen verglichen werden. Da in der Relativitätstheorie die EINSTEINSche Ortszeit

$$t = \frac{x_0}{c} \quad (9)$$

die Rolle der absoluten NEWTONSchen Zeit übernimmt, führen wir  $t$  an Stelle von  $s$  als unabhängige Variable ein und ersetzen überdies  $p$  mit Hilfe von (4) durch  $r$ . Wir erhalten es aus (8) und (7) nacheinander die *Radialgleichung*

$$\frac{dr}{dt} = \frac{cf^2}{Ah} \sqrt{\frac{A^2}{f^2} - \frac{B^2}{r^2} - 1}, \quad (10_1)$$

den *Flächensatz*

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{cB}{A} \cdot \frac{f^2}{r^2}, \quad (10_2)$$

und aus diesen beiden schließlich die *Bahngleichung*

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{Bh}{r^2 \sqrt{\frac{A^2}{f^2} - \frac{B^2}{r^2} - 1}}.$$

Die entsprechenden NEWTONschen Gleichungen sind

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\sqrt{-I^2 + 2kMm^2r - 2mWr^2}}{mr}, \quad (11_1)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{I}{mr^2}, \quad (11_2)$$

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{1}{r \sqrt{-1 + \frac{2kMm^2}{I^2}r - \frac{2mW}{I^2}r^2}}. \quad (11_3)$$

Dabei ist

$$k = 6,67 \cdot 10^{-8} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-2} \quad (12)$$

die NEWTONsche Gravitationskonstante,  $M$  die Masse des Zentralkörpers und  $m$  die Masse des Probekörpers.

Die Vergleichung hat nun so zu geschehen, daß man in den Systemen (10) und (11)

$$r = \frac{a}{\varrho} \quad (13)$$

gemäß (7) als Funktion von  $u$  einführt und  $A$ ,  $B$  und  $a$  so bestimmt, daß entsprechende Gleichungen bis zur zweiten Näherung in  $u$  übereinstimmen.

Setzt man

$$A^2 = 1 - \alpha; \quad \frac{a^2}{B^2} = \beta, \quad (14)$$

und bezeichnet man mit  $a_0$  den EINSTEINSchen Gravitationsradius

$$a_0 = \frac{kM}{c^2}, \quad (15)$$

so findet man in ausreichender Näherung

$$\alpha = \frac{a_0}{2(1-\omega)}, \quad (16)$$

$$\alpha = \frac{a_0}{r_0}, \quad (17)$$

$$\beta = \frac{a_0}{4(1-\omega)(1-\varepsilon^2)r_0}. \quad (18)$$

Dabei bedeuten  $r_0$  und  $\varepsilon$  die große Achse und die numerische Exzentrizität der Bahn.

Für die *Perihelverschiebung* ergibt sich schließlich die Formel

$$\delta = \frac{(12 - 5\omega)\pi}{2(1 - \omega)} \cdot \frac{a_0}{(1 - \varepsilon^2)r_0}. \quad (19)$$

Bezeichnen wir den EINSTEINSCHEN Wert mit  $\delta_0$ , so können wir auch schreiben

$$\delta = \frac{12 - 5\omega}{12(1 - \omega)} \delta_0. \quad (20)$$

Von der durch die Gl. (13) bezeichneten Etappe an verläuft die Rechnung in den großen Zügen nach dem klassischen Vorbild und es genügt daher, auf die Literatur hinzuweisen (v. LAUE).

Dasselbe gilt für die *Lichtablenkung*. An die Stelle der geodätischen Linie tritt die geodätische Nulllinie, was zur Folge hat, daß die Bahn-gleichung (10<sub>3</sub>) übergeht in

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{Bh}{r^2 \sqrt{\frac{A^2}{f^2} - \frac{B^2}{r^2}}}. \quad (21)$$

Bezeichnet man jetzt mit  $r_0$  den minimalen Abstand des Lichtstrahls vom Zentralkörper, so findet man für den Ablenkungswinkel die Formel

$$\Delta = \frac{2(2 - \omega)}{1 - \omega} \cdot \frac{a_0}{r_0}. \quad (22)$$

Statt dessen können wir auch schreiben

$$\Delta = \frac{2 - \omega}{2(1 - \omega)} \cdot \Delta_0 \quad (23)$$

wo nun  $\Delta_0$  den EINSTEINSCHEN Ablenkungswinkel bedeutet. Für die *Rotverschiebung* gilt zuerst ganz allgemein die Formel

$$\nu = f \nu_0 \quad (24)$$

zwischen der Eigenfrequenz  $\nu_0$  der Lichtquelle und der Schwingungszahl  $\nu$  der beobachteten Lichtwelle. Gestützt auf § 5 (8) und (7) geht (24) in erster Näherung über in

$$\nu = \nu_0 [1 - 2(1 - \omega)\varrho]. \quad (25)$$

Hieraus folgt mit Hilfe von (13) und (16) die Formel

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{a_0}{r}\right), \quad (26)$$

in welcher  $r$  den Abstand der Lichtquelle vom Zentralkörper bedeutet. Dies ist aber genau die EINSTEINSCHEN Formel und wir sind somit zu dem merkwürdigen Resultat gelangt, daß die Rotverschiebung in erster Näherung von  $\omega$  unabhängig ist.

Zur Orientierung über den Gang der Effekte genügt daher eine kleine Tabelle mit der Perihelverschiebung  $\delta$  und der Lichtablenkung  $\Delta$  für die Sonne als Zentralkörper und dem Merkur als Probekörper.

$\omega$	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
$\delta$	34''	43''	52''
$\Delta$	1,45''	1,74''	2,18''

(27)

### § 7. Schlußbemerkungen

Die am Schluß des vorausgehenden Paragraphen gewonnenen Formeln und Zahlenwerte (22) bis (27) ergeben einen befriedigenden Anschluß an das EINSTEINSche Gravitationsfeld. Das gefundene Gravitationsfeld kann daher als Basis zur Einordnung der restlichen Lösungen in Aussicht genommen werden.

Es stellt sich nun die Frage, ob unter diesen Lösungen solche zu finden sind, welche sich physikalisch deuten lassen. Falls es sich dabei um makroskopische Lösungen handelt, kann die Einbeziehung des kosmologischen Gliedes höchstens bei derjenigen Lösung umgangen werden, welche aus dem Pol  $p=0$  hervorgeht [§ 4 (19'')].

Falls es sich aber um mikroskopische Lösungen handelt, benötigt man zu ihrer Identifikation eine ponderomotorische Kraft. Gestützt auf eine phänomenologische Überlegung habe ich in G § 13 eine Kraftformel aufgestellt. Die nähere Analyse zeigt aber, daß dieselbe dem hier ins Auge gefaßten Zweck nicht angepaßt ist. Dieser Punkt bedarf also noch der Abklärung.

### Literatur

Meine vorausgehenden Arbeiten werden zitiert unter den Zeichen G, L I, L Ia, L II, L III laut folgender Liste:

G: Grundlagen zu einer linearen Feldtheorie. Z. Physik **138**, 16—34 (1954).

L I: Zur linearen Feldtheorie I (Ein Wirkungsprinzip und seine Anwendungen in der Kosmologie). Z. Physik **139**, 44—55 (1954).

L Ia: Berichtigung und Ergänzung zur linearen Feldtheorie. Z. Physik **140**, 160—163 (1955).

L II: Zur linearen Feldtheorie II (Schwache Felder). Z. Physik **140**, 164—180 (1955).

L III: Zur linearen Feldtheorie III (Die Gravitationsgleichungen). Z. Physik **141**, 374—385 (1955).

LAUE, M. v.: Die Relativitätstheorie, 3. Aufl., Bd. 2, § 44 und 45. Braunschweig: Vieweg & Sohn 1952.



Aus dem Radiologischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

## Die spezifische primäre Ionisation in Gasen durch Elektronen mittlerer Energie. II

Von

K. SOMMERMEYER und H. DRESEL

(Eingegangen am 23. Dezember 1955)

Mit der Apparatur, die in einer vorangegangenen Arbeit beschrieben ist, wurde die spezifische primäre Ionisation in einigen Molekülgasen (vor allem Wasserdampf und Kohlenwasserstoffverbindungen) gemessen. Die spezifische primäre Ionisation wird mit der spezifischen Gesamtionisation verglichen.

In der vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup> (I) wurde eine Methode beschrieben, mit der die spezifische primäre Ionisation durch rasche Elektronen in Gasen und Dämpfen unmittelbar bestimmt werden kann. Die Methode besteht darin, daß die Elektronen längs der Achse eines Zylinders mit einem Mantel aus Haardrähnen eingeschossen werden und bei genügend tiefen Drucken die primäre Ionisation in diesem Zylinder direkt gemessen wird. Die Anordnung wurde durch Untersuchung der spezifischen primären Ionisation in den Gasen  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , A erprobt, wobei Elektronen im Energieintervall von 2 bis 50 keV zur Anwendung kamen. Bei diesen Gasen lagen bereits experimentelle Werte der spezifischen primären Ionisation in den angrenzenden Energiebereichen (unter einigen keV und im allgemeinen über etwa 200 keV) vor. Wir konnten feststellen, daß unser Verfahren zu richtigen Werten führt, bzw gewisse Abweichungen von den SMITHSchen Werten bei den kleinen Energien erscheinen durchaus erklärlich.

Nachdem somit die Brauchbarkeit der Methode erwiesen war, haben wir sie zur Messung der primären spezifischen Ionisation in einer Reihe von Gasen und Dämpfen benutzt, für die bisher überhaupt keine experimentellen Werte der spezifischen primären Ionisation bekannt waren. Die Auswahl dieser Gase und Dämpfe geschah dabei nach den Gesichtspunkten, die für die Anwendung der Ergebnisse in der Strahlenbiologie maßgeblich sind. Von Interesse ist hier vor allem die spezifische primäre Ionisation in Wasserdampf, weil ja die biologische Substanz zu einem hohen Prozentsatz aus Wasser besteht. Außer dem Wasserdampf wurden von uns einfache Verbindungen aus den in biologischer Substanz vorherrschenden Elementen C, O, H, N vermessen. Ferner enthält auch die

<sup>1</sup> SOMMERMEYER, K., u. H. DRESEL: Z. Physik **141**, 307 (1955).

biologische Substanz in geringer Konzentration schwere Elemente wie P, S, K. Wir haben daher auch Verbindungen mit S nämlich  $\text{SO}_2$ , Br ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) und J ( $\text{CH}_3\text{J}$ ) in die Untersuchung miteinbezogen.

### Zur Meßtechnik

Zunächst seien noch einige ergänzende Bemerkungen zur Meßtechnik gemacht.

Der Gas- bzw. Dampfdruck wurde wie in I mit dem Ionisationsmanometer IM1 der Firma Leyboldt ermittelt. Die Eichwerte des Manometers wurden in einer besonderen Anlage, die aber ganz analog der Meßanlage aufgebaut war, bestimmt. Die Eichung erfolgte durch Vergleichsmessungen mit einem Manometer nach McLEOD. Eichung des Manometers und Messung der spezifischen primären Ionisation geschah wiederum bei stationärem Durchfluß des Meßgases durch die Apparaturen. Bei der Eichung des Manometers wurde immer von dem Meßdruck, welchen das McLEOD-Manometer anzeigt, abgezogen der Restgasdruck bei gestopptem Gasfluß und ebenso wurde vom Wert des Ionisationsmanometers abgezogen der Restwert bei gestopptem Gasfluß. In der gleichen Weise wurde auch bei der Messung der spezifischen primären Ionisation verfahren und von den Meßwerten bei Gasdurchfluß wurden die Meßwerte bei gestopptem Gasdurchfluß abgezogen.

Bei den leicht kondensierbaren Dämpfen  $\text{CH}_3\text{Br}$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  und vor allem  $\text{H}_2\text{O}$  besteht die Gefahr der Adsorption und Kondensation in der Zuleitung zum McLeod und im Kompressionsvolumen. Beim  $\text{CH}_3\text{Br}$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  konnten wir uns durch eine Untersuchung der Abhängigkeit des Manometer-Eichfaktors vom Gasdruck überzeugen, daß diese Fehlerquelle vollkommen bedeutungslos ist und die Eichung mit dem McLeod vorgenommen werden darf. Im Bereich von  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr und  $10^{-2}$  Torr (unserem Meßbereich) erhielten wir nämlich innerhalb einer Fehlergrenze von  $\pm 5\%$  die gleichen Eichwerte. Für die Messung des Wasserdampfdruckes kann man das McLEOD-Manometer nicht verwenden. Glücklicherweise wurde jedoch bereits von ZIOCK der Eichwert des Ionisationsmanometers für Wasserdampf durch Vergleichsmessungen mit einem Radiometer ermittelt und wir konnten diesen Wert übernehmen\*. Die Liste der Eichfaktoren ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

\* Bonner Diplomarbeit von Herrn ZIOCK; wir sind Herrn Professor JAECKEL für die Überlassung der Werte sehr zu Dank verpflichtet. Herr JAECKEL schreibt hierzu „... Wir weisen darauf hin, daß unsere Messungen ursprünglich gar nicht mit dem Ziel durchgeführt wurden, genaue Eichfaktoren festzulegen, sondern daß wir nur prüfen wollten, ob man mit dem Ionisationsmanometer einigermaßen vertretbare Wasserdampfdruckmessungen durchführen kann. ... Uns genügte zunächst das Ergebnis reproduzierbarer Wasserdampfdruckmessungen mit dem Ionisationsmanometer, ohne daß wir auf den genauen Zahlenwert des Eichfaktors

Dort ist auch der Vergleich mit den von ZIOCK gewonnenen Eichwerten für  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  durchgeführt; ferner ist der von Herrn BÄCHLER (Firma Leyboldt) ermittelte und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellte Wert für  $H_2$  angegeben. Nach allem können wir für unsere Eichwerte eine Genauigkeit von  $\pm 6\%$  annehmen, für  $H_2O$  beträgt die Genauigkeit des Eichwertes  $\pm 10\%$ .

Bei der Messung der primären spezifischen Ionisation nach der in I beschriebenen Methode befand sich das Ionisationsmanometer nicht

*Tabelle 1*

Versuchsgas	Manometerfaktor	
	nach Ziock (Vergleich mit McLeod und Radiometer)	eigene Messung (Vergleich mit McLeod)
Luft . . . .	1	1
$N_2$ . . . .	1	1
$O_2$ . . . .	1	0,94
$H_2O^*$ . . . .	1,1	—
$CO_2$ . . . .	0,6	0,59
CO . . . .	1	—
$H_2$ . . . .	2,77 **	2,76
A . . . .	—	0,85
$SO_2$ . . . .	—	0,6
$NH_3$ . . . .	—	0,83
$C_2H_2$ . . . .	—	0,5
$C_2H_4$ . . . .	—	0,49
$CH_3I$ . . . .	—	0,23
$CH_3J$ . . . .	—	0,20

unmittelbar an der Stelle, an der die spezifische primäre Ionisation gemessen wurde, sondern zwischen dem Manometer und dem Meßort war noch der FARADAY-Zylinder montiert. Trotz der im FARADAY-Zylinder angebrachten Öffnungen für den Gasdurchfluß erschien eine Druckdifferenz zwischen Meßort und Manometer nicht vollkommen ausgeschlossen. Es konnte jedoch leicht die Übereinstimmung der Druckwerte an den beiden Orten experimentell bewiesen werden. Zu diesem Zwecke wurde einfach die Durchflußrichtung des Gasstromes ge-

ändert. Dabei ergaben sich die Werte für die spezifische primäre Ionisation praktisch unabhängig von der Durchflußrichtung.

### Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind aus Tabelle 2 zu ersehen. Die Spalten 1a, b und c enthalten die spezifischen primären Ionisationen bei 6,5, 15 und 30 keV. Die Werte ohne Stern sind gewonnen bei normaler Durchflußrichtung (vgl. I), die Werte mit Stern bei umgekehrter Durchflußrichtung. In Spalte 2a, b und c sind die Werte angegeben, die man erhält, wenn man die spezifischen primären Ionisationen durch die spezifische primäre Ionisation des  $N_2$  dividiert. In Spalte 3 ist untersucht, wie weit diese relativen spezifischen primären Ionisationen unabhängig sind von

erheblichen Wert gelegt hätten. Wenn dieser jetzt nachträglich Interesse gewinnt, — und sein Wert erscheint mir mit den oben angegebenen Einschränkungen (d.h. Fehlergrenze  $\pm 10\%$ ) durchaus vertretbar, so habe ich gegen eine Veröffentlichung der von uns gemessenen Zahlenwerte . . . . keine Einwendung“.

\* Der Wert für  $H_2O$  wurde nur mit Radiometer bestimmt.

\*\* Der Wert wurde von Herrn BÄCHLER bestimmt.

Tabelle 2

Versuchs- gas	Spezifische primäre Ionisation bei 1 Torr			Relative spezifische primäre Ionisation			Prozentuale Abweichung in Spalte 2 auf Spalte 2b bezogen		Relative redu- zierte spezifi- sche primäre Ionisation Spalte 2c be- zogen auf Elek- tronendichte von N <sub>2</sub>
	Ionenpaare/cm			Spezifische primäre Ionisation Spez. primäre Ionisation bei N <sub>2</sub>					
	6,3 keV	15 keV	30 keV	6,3 keV	15 keV	30 keV	6,3 keV	30 keV	
	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	4
	0,47	0,22	0,133	1	1	1	—	—	1
	0,49	0,24	0,15	1,04	1,09	1,13	— 5,0%	+ 4,0%	0,99
	0,63	0,29	0,185	1,34	1,32	1,39	+ 1,5%	+ 5,5%	1,08
	0,9	0,41	0,23	1,92	1,87	1,73	+ 2,5%	— 8,0%	1,1
	1,01	0,472	0,292	2,15	2,15	2,19	0 %	+ 2,0%	0,96
	0,118	0,054	0,037	0,251	0,246	0,278	+ 2,0%	+ 13 %	1,95
	0,536	0,268	0,14*	1,14	1,22	1,05*	— 7,0%	— 4,0%*	1,47*
		0,24*			1,09*		+ 5,0%*		
	—	0,26	0,16	—	1,18	1,2	—	+ 2,0%	1,68
	—	—	0,22	—	—	1,65	—	—	1,65
	—	0,522	0,28	—	2,37	2,1	—	— 13 %	1,84
	1,14*	0,536*	0,27*	2,43*	2,43*	2,03*	0 %*	— 20 %*	1,78*
Br	<2,05	<1,09	0,573	<4,36	<4,95	<4,31	— 13,5%	— 15 %	<1,37
J	<2,6	<1,315	0,683	<5,53	<5,96	<5,14	— 8,0%	— 16 %	<1,16
		1,21*	0,653*		<5,50*	<4,91*	+ 0,5%*	— 12 %	<1,11*

1,81

1,13

der primären Energie des ionisierenden Elektrons. Offenbar ist eine Abhängigkeit der relativen spezifischen primären Ionisationen von der Primärenergie bei den ersten 8 Gasen der Tabelle nicht vorhanden. Bei den letzten 4 Stoffen der Tabelle ist jedoch ein systematischer Gang der relativen spezifischen primären Ionisationen angedeutet, beim Übergang von 15 auf 30 keV nehmen die Werte ein wenig ab.

Die Zahlen der Tabelle 2, Spalte 2 und 3, insbesondere aber der Vergleich der Meßwerte bei normaler und entgegengesetzter Gasflußrichtung geben über die Reproduzierbarkeit der Messungen Aufschluß, diese mag innerhalb einer Grenze von  $\pm 10\%$  liegen. Bei Berücksichtigung der Fehlergrenze von der Manometereichung ergibt sich für die relative (auf N<sub>2</sub> bezogene) spezifische primäre Ionisation eine Genauigkeit von etwa  $\pm 15\%$ .

Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß unsere Methode grundsätzlich für die spezifische primäre Ionisation\*\* etwas zu hohe Werte liefert, weil gelegentlich bei dem Ionisierungsakt zwei Elektronen abgespalten werden. Dieser Fehler dürfte bei den ersten 8 Gasen der Tabelle

\* Diese Werte beziehen sich auf Messungen der spezifischen primären Ionisation in entgegengesetzter Durchströmungsrichtung des Meßgases durch den Versuchsraum.

\*\* Wir definieren mit Rücksicht auf die biologische Anwendung die spezifische primäre Ionisation durch die Zahl der Ionisationsakte pro cm Weg.

von der gleichen Größenordnung sein und nur etwa 5 % betragen (vgl. I). Für J und Br ist jedoch sicherlich die Wahrscheinlichkeit der doppelten Ionisierung höher. Leider findet man in der Literatur überhaupt keine Hinweise über die Größe des Fehlers in dem hier interessierenden Energiebereich bei schweren Atomen, die angegebenen gemessenen Werte beim  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{CH}_3\text{Br}$  stellen daher zunächst nur obere Grenzwerte für die spezifische primäre Ionisation dar.

Berechnet man die relative primäre spezifische Ionisation für Gasdichten, welche die gleiche Elektronenzahl pro Raumeinheit besitzen, so ergibt sich Spalte 4 in Tabelle 2. Man erkennt, daß die so reduzierten relativen spezifischen primären Ionisationen beim  $\text{H}_2$  und ganz allgemein bei den H-Verbindungen höher liegen als beim  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und A.

Die Auswertung und Diskussion der Zahlenwerte ist fortgesetzt in Tabelle 3. Ein für die Anwendung in der Strahlenbiologie wichtiger Wert

Tabelle 3

Versuchsgas	1	2	3	4	5
	Relatives reduziertes Bremsvermögen	Energie pro primäre Ionisation eV	Relative reduzierte spezifische Gesamtionisation	Energie pro Ionisation (relativ)	
	BETHE-BLOCH-Formel	$110 \cdot \text{Spalte 1}$ Spalte 4 (Tab. 2)	KLEEMANN	$\frac{\text{Spalte 1}}{\text{Spalte 3}}$	experimentell
$\text{N}_2$ . . .	1	110	1	1	1
$\text{O}_2$ . . .	0,97	108	1,05	0,92	0,9
A . . .	0,85	86,5	1,06	0,8	0,75, 0,89*
$\text{CO}_2$ . . .	0,99	99	1,04	0,95	1,05*
$\text{SO}_2$ . . .	0,92	105	1,02		
$\text{H}_2$ . . .	1,32	74,4	1,20	1,10	1,06
$\text{H}_2\text{O}$ . . .	1,04	78	(1,18)		(0,88)
$\text{NH}_3$ . . .	1,1	72	1,43		
$\text{C}_2\text{H}_2$ . . .	1,07	71,4			
$\text{C}_2\text{H}_4$ . . .	1,1	67	(1,16)*		0,95*
$\text{CH}_3\text{Br}$ . . .	0,825	> 66,4	1,22		
$\text{CH}_3\text{J}$ . . .	0,735	> 71,6	1,19		
$\text{C}_6\text{H}_6$ . . .	1,07		1,35		
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . . .	1,09		1,51		

ist der mittlere Energieaufwand pro primäre Ionisation. In  $\text{N}_2$  besitzt er den Betrag von rund  $32,5 \cdot 3,4 = 110$  eV. Für die übrigen Gase erhält man den mittleren Energieaufwand pro primäre Ionisation, indem man 110 eV multipliziert mit dem reduzierten (auf gleiche Elektronendichten) relativen (auf  $\text{N}_2$  bezogenen) Bremsvermögen und dividiert mit der relativen reduzierten spezifischen primären Ionisation. Das reduzierte Bremsvermögen von Atomen (Spalte 1, Tabelle 3) läßt sich mit einiger Genauigkeit aus der BETHE-BLOCH-Formel errechnen und es ist anzunehmen, daß es für Moleküle sich additiv aus dem Bremsvermögen

\* Werte nach CURRAN, COCKROFT und INSCH, Phil. Mag. 41, 517 (1950).



der Atome zusammensetzt, wie dies für  $\alpha$ -Strahlen im allgemeinen mit einiger Genauigkeit verifiziert worden ist.

Für den Energieaufwand pro primäre Ionisation ergeben sich die Werte Spalte 2 Tabelle 3. Man erkennt, daß die Werte zwischen 61,7 und 110 eV variieren. Weiterhin ist in Spalte 5 zum Vergleich mit der relativen reduzierten spezifischen primären Ionisation die relative reduzierte spezifische Gesamtionisation eingetragen. Hierfür wurden die Werte von KLEEMANN (Vergleiche hierzu I) benutzt. Man erkennt, daß auch die relative reduzierte spezifische Gesamtionisation beim  $H_2$  und den H-haltigen Verbindungen deutlich den Wert 1 übersteigt, offenbar besteht dabei eine enge Analogie zu den Überschreitungen des Wertes 1 bei der relativen reduzierten spezifischen primären Ionisation. Jedoch ist die Feststellung wichtig, daß das Ausmaß der Überschreitung vom Wert 1 bei der spezifischen primären Ionisation in allen Fällen größer als bei der spezifischen Gesamtionisation ist. Beim  $H_2$  betragen die Werte für die relative reduzierte spezifische primäre und Gesamtionisation 1,95 und 1,20, beim  $NH_3$  1,68 und 1,43, beim  $CH_3Br$  1,37 und 1,22. Man darf wohl annehmen, daß bei den Kohlenwasserstoffverbindungen, bei denen ein unmittelbarer Vergleich zwischen spezifischer primärer und Gesamtionisation nicht möglich ist, die Verhältnisse ähnlich liegen wie beim  $NH_3$  und  $H_2^*$ .

Schließlich ist in den Spalten 4 und 5 der Tabelle 3 noch eine Prüfung der für die Bremsung und spezifischen Gesamtionisation angenommenen Zahlenwerte vorgenommen. Indem man nämlich das relative reduzierte Bremsvermögen dividiert durch die relative reduzierte spezifische Gesamtionisation, gelangt man zum relativen Energieaufwand pro Ionisation. Die Werte für  $N_2$ ,  $O_2$ , A und  $H_2$  sind in Spalte 4 eingetragen. Aus der Arbeit von VALENTINE<sup>2</sup> kann man mit großer Genauigkeit ermittelte experimentelle Werte des Energieaufwandes pro Ionisation bei diesen Gasen entnehmen. Die relativen Werte sind in Spalte 5 Tabelle 3 eingetragen. Man erhält eine Übereinstimmung zwischen Spalte 4 und 5 innerhalb  $\pm 5\%$ .

\* Die Werte für  $H_2O$  in Spalte 3 und 5 sind auf andere Weise entstanden und aus diesem Grunde eingeklammert. APPLEYARD (Nature, Lond. **164**, 838, 1949) hat durch eine experimentelle Untersuchung mit  $\alpha$ -Strahlen festgestellt, daß bei  $\alpha$ -Strahlen der mittlere Energieaufwand pro Ionisation in  $H_2O$ -Dampf 0,88 der mittleren Ionisierungsarbeit in Luft beträgt. Da nach einer Tabelle von VALENTINE, in welcher die mittleren Ionisierungsarbeiten für  $\alpha$ -Strahlen und mittelschnelle Elektronen verglichen werden, innerhalb einer Fehlergrenze von  $\pm 5\%$  der Gang der Ionisierungsenergie mit der Gasart bei den  $\alpha$ -Strahlen und den Elektronen der gleiche ist, haben wir in Spalte 5 die relative mittlere Ionisierungsarbeit für  $H_2O$ -Dampf zu 0,88 angenommen und daraus mit Hilfe des Wertes in Spalte 1 für die relative reduzierte spezifische Ionisation 1,2 berechnet.

<sup>2</sup> VALENTINE: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **211**, 75 (1952).

### Die Bedeutung der Versuchsergebnisse

Wir sind zu dem Ergebnis gelangt, daß die relative (auf  $N_2$  bezogene) reduzierte (auf gleiche Elektronendichten) spezifische primäre Ionisation für Wasserstoff und die Wasserstoffverbindungen etwa zwischen 1,4 und 2 liegt und in ähnlicher Weise von den individuellen Eigenschaften der Gase abhängt wie die relative reduzierte spezifische Gesamtionisation; nur sind die Überschreitungen des Wertes 1 bei der spezifischen primären Ionisation in ihrem Ausmaß beträchtlicher als bei der spezifischen Gesamtionisation.

Nach der BETHESchen wellenmechanischen Theorie<sup>3</sup> ergibt sich folgende Interpretation dieses Ergebnisses: Nach BETHE wird die primäre spezifische Ionisation durch eine Formel dargestellt, die im wesentlichen aus zwei Summanden besteht; beide Summanden enthalten als Faktoren die optischen Übergangswahrscheinlichkeiten der zu ionisierenden Atome. Bei der Berechnung der Bremsung findet jedoch ein verallgemeinerter Summensatz Anwendung, was zur Folge hat, daß in der Bremsformel die individuellen Eigenschaften der Atome nur noch in der unter dem Logarithmus stehenden mittleren Ionisationsarbeit Ausdruck finden. Die Gültigkeit beider Formeln für spezifische primäre Ionisation und Bremsung zugleich wird nur dadurch ermöglicht, daß bei Variation der individuellen Eigenschaften der Elektronenhülle die reduzierte spezifische primäre Ionisation einen Gang mit entgegengesetzten Vorzeichen wie der Energieaufwand pro primäre Ionisation zeigt. Die mittlere kinetische Energie der Sekundärelektronen hat daher auch bei den Wasserstoff-haltigen Verbindungen einen etwas geringeren Wert als bei den Gasen  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ; damit hängt offenbar unmittelbar zusammen, daß bei den H-haltigen Verbindungen die Gesamtzahl der pro primäre Ionisation gebildeten Ionen etwas geringer ist, als bei  $N_2$ ,  $O_2$  und  $CO_2$ .

Zu dem gleichen Schluß gelangt man auch, wenn man zwischen „KNOCKON-Stößen“, bei denen die Hüllenelektronen wie freie Elektronen angesehen werden können und die Sekundärelektronen relativ große Energien erhalten, und „optischen Stößen“ durch im großen Abstand vorbeifliegende Elektronen, bei denen nur geringe Energien auf das Sekundärelektron übertragen werden, unterscheidet. Geht man zu einer Elektronenkonfiguration mit größeren optischen Übergangswahrscheinlichkeiten über, so erhält man eine relativ größere Zahl von „optischen“ Stößen und damit auch eine größere relative Anzahl langsamer Sekundärelektronen.

Bei der Anwendung der Treffertheorie in der Strahlenbiologie wurde bisher wohl von den meisten Autoren die Annahme gemacht, daß die

<sup>3</sup> Vgl. BETHE, H.: Handbuch der Physik, Bd. 24, S. 518. 1933.

primäre Ionisation so berechnet werden kann, als wäre die biologische Substanz luftäquivalente Substanz. Es wurde daher angenommen, daß der Energieaufwand pro primäre Ionisation 100 oder genauer 110 eV beträgt<sup>4</sup>. In Wirklichkeit ist aber die primäre Ionisation in der biologischen Substanz größer, denn unsere Untersuchung hat ergeben, daß offenbar in den Wasserstoff-haltigen Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen der Energieaufwand pro primäre Ionisation geringer ist als 100 oder 110 eV. Entsprechend liegen die primären Ionisationen höher. Jedoch wird keineswegs die Größenordnung der nach den bisherigen Annahmen berechneten primären Ionisation geändert. Analog den Angaben in Tabelle 2 Spalte 4 möchten wir annehmen, daß die primäre Ionisation in der biologischen Substanz etwa um den Faktor 1,4 bis 2 höher liegt, als in luftäquivalenter Substanz der gleichen Dichte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

<sup>4</sup> Vgl. E. POLLARD, *Biolog. und Med. Phys.* III, 153, 1953. Nur LEA berechnet in seinem Buch „Actions of radiations in living cells“ die spezifische primäre Ionisation nach der BETHE-Formel (ohne Angabe der gewählten Parameter) und zwar für Gewebe (praktisch mit  $H_2O$  vergleichbar). Für 30 keV gibt LEA an 11 primäre Ionisationen pro  $\mu$  bei der Dichte von  $1\text{ g/cm}^3$ . Für  $H_2O$  haben wir erhalten 11,8 primäre Ionisationen pro  $\mu$  bei  $1\text{ g/cm}^3$ . Die Übereinstimmung ist außerordentlich bemerkenswert.

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

## Zur Statistik der Elektronenlawinen im ebenen Feld

Von

L. FROMMHOLD

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. November 1955)

Es wird die statistische Verteilung der Trägerzahlen von Elektronenlawinen im homogenen Feld gemessen, über die bisher keine Experimente vorliegen, und mit der theoretischen Verteilungsfunktion verglichen. Innerhalb des gemessenen Bereichs, der Trägerzahlen von  $\frac{1}{10}$  bis zum 10fachen Mittelwert  $n_0 = e^{\alpha d}$  umfaßt, ist Übereinstimmung vorhanden. — Die von CURRAN u. a. im Proportionalzählrohr gefundene Verteilung weicht von der hier gefundenen ab.

### § 1. Einleitung und Problemstellung

Bewegt sich ein Elektron im Gasraum unter dem Einfluß eines genügend starken elektrischen Feldes, so wird durch fortgesetzte Stoßionisation eine „Elektronenlawine“ gebildet. Solche einzelnen Lawinen können in der Nebelkammer nachgewiesen werden [7], sowie elektrisch [10] und optisch durch die Strahlung der Lawine [5].

Die Zahl der in einer Lawine gebildeten Trägerpaare unterliegt statistischen Schwankungen um den Mittelwert  $n_0 = e^{\alpha d}$  ( $\alpha$  = Elektronenstoßionisierungskoeffizient,  $d$  = Elektrodenabstand) bei konstanten äußeren Bedingungen (Feldstärke, Gasdruck, Gasart, Elektrodenabstand) (vgl. [10]). Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, diese Schwankungen aufzunehmen und sie mit der theoretisch berechneten [4] zu vergleichen, da bisher keine Messung im homogenen Feld existiert.

### § 2. Prinzip der Messung

Ein Elektron, das durch Photoeffekt an der Kathode der Entladungsstrecke mit planparallelen Platten freigemacht wird, bewegt sich unter dem Einfluß des homogenen elektrischen Feldes stoßionisierend zur Anode und bildet so die Elektronenlawine. Während des Ablaufs einer Elektronenlawine geht ein Strom von Ladungsträgern (Elektronen und Ionen) durch die Entladungsstrecke; dieser Strom verursacht an der Kapazität  $C_1$  (Fig. 3) der Entladungsstrecke eine geringe Spannungsänderung  $\Delta u$ , die nach ausreichender Verstärkung oszillographisch gemessen wird. — Diese Spannungsänderung beträgt  $\Delta u = \frac{1}{C_*} \cdot Q$ , wobei  $Q = \varepsilon \cdot n$  ist ( $\varepsilon$  = Elementarladung,  $n$  = Anzahl

von Ladungsträgern einer Elektronenlawine). Der Spannungshub  $\Delta u$  wird verstärkt, oszillographiert und als Strich bestimmter Länge auf einem Registrierfilm aufgezeichnet. — Aus dieser Strichlänge kann sofort die Trägerzahl  $n$  einer Elektronenlawine entnommen werden, wenn durch eine Spannungseichung aus der Strichlänge der Spannungshub  $\Delta u$  an der Entladungsstrecke bestimmt werden kann und  $C^*$  gemessen wurde.

### § 3. Beschreibung der Apparatur

Die Apparatur setzt sich im wesentlichen aus fünf Einheiten zusammen (Fig. 1):

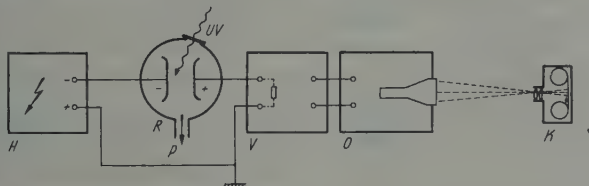


Fig. 1. Übersicht. *H* Hochspannungsgerät, *R* Rezipient, *UV* Licht des Quarzbrenners, *P* Pumpanschluß und Dampf einlaß, *V* Verstärker, *O* Oszillograph, *K* Registrierkamera

a) Dem *Hochspannungsteil* konnte eine stufenlos einstellbare negative Gleichspannung bis zu 4500 V entnommen werden, die durch Glimmstrecken stabilisiert war.

b) Der *Rezipient* wurde an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen und konnte auf  $10^{-5}$  Torr evakuiert und dann mit einem Gas oder

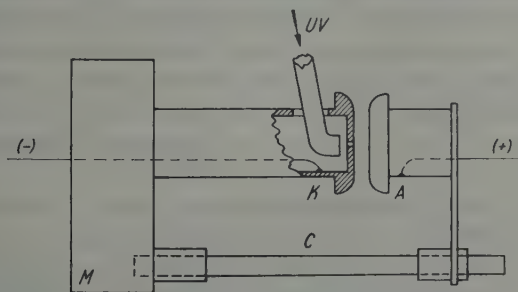


Fig. 2. Skizze der Entladungsstrecke. Das Licht eines Quarzbrenners (*UV*) wird durch einen Lichtleiter (Glasrohr) auf eine Bohrung (0,3 mm  $\varnothing$ ) im Zentrum der Kathode geführt. Es treten dabei durch Photoeffekt Elektronen aus, die zum Teil ins elektrische Feld zwischen die Platten gelangen und dort Lawinen bilden. *M* Montageplatte, *C* Keramikstab, *K* Kathode, *A* Anode. Elektroden: Größter Durchmesser 30  $\varnothing$ ; paralleler Teil 20  $\varnothing$ ; Abstand  $d = 5,5$  mm

Dampf — in diesem Falle Äthylalkoholdampf — gefüllt werden. Der Rezipient enthält in seinem Innern die *Entladungsstrecke* (Fig. 2), d. i. ein Kondensator mit zwei kreisförmigen ebenen Elektroden zur Erzeugung eines homogenen elektrischen Feldes. Die Kathode wurde



durch ein Quarzfenster und einen Lichtleiter so mit dem Licht eines Quarzbrenners (80 W) beleuchtet, daß Photoelektronen nur im Zentrum der Kathode entstehen konnten\* (Fig. 2); die Bestrahlung der Kathode

wurde soweit abgeblendet, daß etwa fünf Lawinen in der Sekunde gebildet wurden.

Beispiel für die an den Apparaten eingestellten Betriebswerte:

Äthylalkoholfüllung  $p = 41$  Torr  
Hochspannung  $U = 1954$  V  
Plattenabstand  $d = 0,55$  cm

$$pd = 23,2 \quad \frac{U}{pd} = \frac{E}{p} = 91$$

$$e^{\alpha d} = 5 \cdot 10^5.$$

Diese Trägerzahl verursachte an der Kapazität  $C^* = 20$  pF (vgl. Fig. 3) einen Spannungshub von

$$\Delta u = \frac{\varepsilon \cdot e^{\alpha d}}{C^*} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ V.}$$

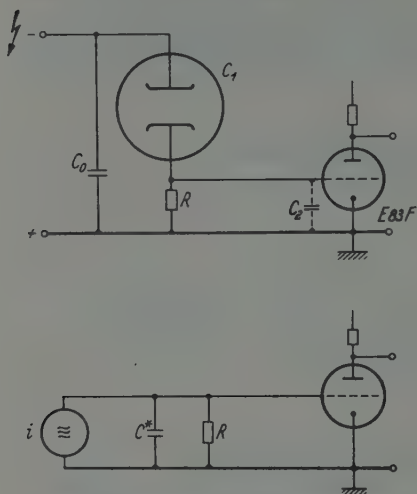


Fig. 3. Eingangskreis mit Ersatzschaltbild

Fig. 3 zeigt den Eingangskreis mit Ersatzschaltbild. Hieraus geht hervor,

wie die Entladungsstrecke ( $C_1$ ) an den Verstärker angeschlossen wird. — Das Ersatzschaltbild (vgl. [8] oder [10]) beschreibt, wie sich der Trägerstrom einer Elektronenlawine (dargestellt durch den Generator  $i$ ) verteilt auf die wirksame Kapazität  $C^*$  und den Widerstand  $R$ . Dieses Ersatzschaltbild ist wichtig, um aus dem Spannungshub am Verstärkereingang die Ladungsträgerzahl einer Elektronenlawine zu berechnen. Ferner wird danach abgeschätzt, wie der Widerstand  $R$  diese Spannung verändert (Anhang 1).

( $C_0 = 4000$  pF,  $C_1$  = Kapazität der Entladungsstrecke,  $C_2$  = Eingangskapazität des Verstärkers,  $C^* = C_1 + C_2 = 20$  pF,  $R = 85$  M $\Omega$ .)

c) Der Verstärker verstärkt 1300fach bei einem Übertragungsbereich von 40 Hz bis 600 kHz. Die mittlere Impulsamplitude am Verstärkereingang war etwa 5 mV, die mittlere Rauschamplitude etwa 20  $\mu$ V; um diesen für den hohen Eingangswiderstand des Verstärkers (85 M $\Omega$ ) verhältnismäßig niedrigen Wert zu erreichen, mußte der Gitterstrom

\* Für die Aufnahme der Statistik der Trägerzahlen ist es wichtig, für alle Lawinen den gleichen Wert  $\int \alpha dx$ , d.h. den gleichen Mittelwert  $\exp \int \alpha dx$  zu haben. Für solche Lawinen, die mehr am Rand der Entladungsstrecke sich entwickeln, ist das wegen der Feldverzerrung nicht der Fall, daher müssen diese vermieden werden. — Solche Randlawinen und die auf der Symmetrieachse der Entladungsstrecke verlaufenden Lawinen sind unterscheidbar (vgl. [2]); es konnte festgestellt werden, daß bei der Anordnung nach Fig. 2 nur 2% Randlawinen auftraten.

der ersten Röhre so klein wie möglich werden, d. h. die Anodenspannung durfte nur 30 V betragen. — Die Betriebsspannungen wurden Akkumulatoren entnommen; so entfielen besondere Spannungsstabilisatoren.

Der Eingangswiderstand von 85 M $\Omega$  wurde durch Beobachtung des RC\*-Abfalls und Kapazitäts- und Zeitkonstantenmessung kontrolliert und bestätigt.

Zu der weiter unten beschriebenen  $\alpha$ -Messung wurde dieser Verstärker gegen einen gewöhnlichen RC-Verstärker mit 10 MHz Bandbreite ausgewechselt.

d) Der *Oszillograph* ist ein Impulsozillograph (Philips, Type GM 5660) mit zusätzlicher Nachbeschleunigung. Die Horizontal-Ablenkplatten (zeitliche Ablenkung) wurden geerdet. So zeichnete ein Impuls nur einen je nach der Eingangsspannung  $\Delta u$  mehr oder weniger großen senkrechten Strich auf den Schirm; die Strichlänge stellt eine Impulsspannungsamplitude dar. Diese Amplituden waren direkt der gesuchten Trägerzahl proportional.

e) Die *Registrierkamera* ist mit einer Optik (Aplanat, relative Öffnung F:2) ausgestattet und registrierte die Impulsamplituden auf einem 35 mm-Kinefilm „Fluorapid“ (Agfa), der kontinuierlich  $\frac{1}{2}$  cm pro Sekunde vorrückte. Die Kassette der Kamera faßte 5 m Film.

Die erhaltenen Registrierfilme wurden mit Hilfe einer Projektions-einrichtung zum Auswerten auf einen Arbeitstisch projiziert. — Die Impulshöhen wurden in eines der vorgegebenen Intervalle (vgl. §4) eingetragen; nach der Berücksichtigung der leichten Unlinearitäten von Verstärker und Oszillograph konnten die Ergebnisse in den Fig. 5 bis 8 aufgezeichnet werden.

Durch eine Spannungseichung und die Messung der Kapazität  $C^*$  (Fig. 3) wurden an diese Intervalle die Trägerzahlen der in sie fallenden Elektronenlawinen angegeben.

#### § 4. Die Meßergebnisse

##### a) $\alpha$ -Messung in Äthylalkohol

Da die Kenntnis der „mittleren Gasverstärkung“  $n_0 = e^{\alpha d}$  bei der Aufnahme einer Statistik erwünscht ist, wurde an der vorliegenden Apparatur eine Messung des  $\alpha/p$ -Wertes bei  $E/p = 91$  durchgeführt. Das ist bei der oszillographischen Beobachtung einzelner Lawinen unter Heranziehung der sog. „Abgleichbedingung“ möglich, wenn die Bandbreite des Verstärkers auf 10 MHz erhöht wird (vgl. [10]). Eine Elektronenlawine setzt sich im Spannungsozillogramm zusammen aus

1. der schnellen Elektronenkomponente  $u_-$  (Dauer  $\cong \frac{1}{2} \cdot 10^{-7}$  sec),
2. der langsamen Ionenkomponente  $u_+$  (Dauer  $\cong 2 \cdot 10^{-5}$  sec).

Die Form des Spannungssoszillogramms hängt stark vom Wert  $RC^*$  im Verstärkereingang (vgl. [10]) ab. Für  $RC^* \alpha v_+ = 1$  ergeben sich rechteckige Oszillogramme, das ist der sog. „abgegliche Fall“. Dieser Abgleich ist unabhängig von der statistischen Schwankung durchführbar.

*Beweis:* Bezeichnet  $n(x)$  das Vermehrungsgesetz der Elektronen (Kathode:  $x=0$ , Anode:  $x=d$ ), so gilt nach LEGLER [4] in guter Näherung

$$n(x) = \frac{n(d)}{n_0} \cdot e^{\alpha x} \quad n_0 = e^{\alpha d}.$$

Abweichungen von diesem Gesetz treten nur bei  $n(x) \lesssim 100$  und  $e^{\alpha x} \lesssim 100$  auf; von da ab vermehrt sich jede Lawine infolge statistischer Mitteilung nach dem  $e^{\alpha x}$ -Gesetz.

Die Amplitude von  $u_-$  wird also (falls  $RC^* \gg \frac{1}{2} \cdot 10^{-7}$  sec)

$$u_- = \frac{1}{C^*} \cdot \int_0^{\tau_-} i_-(t) \cdot dt = \frac{1}{C^*} \cdot \int_0^{\tau_-} \left\{ \frac{\varepsilon \cdot n(x) \cdot v_-}{d} \right\} dt \quad x = v_- \cdot t$$

$$\Rightarrow u_- = \frac{1}{C^*} \cdot \frac{\varepsilon}{d} \cdot n(d) \cdot \frac{1}{\alpha}.$$

Da der Ionenstrom  $i_+ = \frac{\varepsilon \cdot n(d) \cdot v_+}{d}$  während der ersten 80% der Laufzeit  $\tau_+ = d/v_+$  konstant ist, ist die Spannung  $u_+$  an  $R$  ebenfalls konstant, wenn  $u_+$  gleich  $u_-$  ist. In diesem Fall geht  $u_-$  ohne  $RC^*$ -Ausgleichsvorgänge in  $u_+$  über. — Es gilt also wegen  $u_- = u_+ = i_+ \cdot R$  die „Abgleichbedingung“

$$RC^* \alpha v_+ = 1.$$

Durch passendes Einsetzen von  $RC^*$  kann also erreicht werden, daß  $u_+$  zeitlich konstant und gleich  $u_-$  für beliebig schwankende  $n(d)$  ist („Abgleich“).

Da  $R$ ,  $C^*$  und  $v_+$  leicht meßbar sind, kann  $\alpha$  aus der Abgleichbedingung entnommen werden. Man muß nur  $RC^*$  solange verändern,

Tabelle 1.  $E/p = 91$ ;  $C^* = 38$  pF;  $d = 0,55$  cm;  $v_+ = 2,5 \cdot 10^4$  cm/sec

$p \cdot d$	$R$	$\alpha d$	$\alpha/p$
15,0	50 k $\Omega$	11,6	0,77
15,6	50 k $\Omega$	11,6	0,74
16,6	45 k $\Omega$	12,9	0,77
17,6	40 k $\Omega$	13,4	0,76
18,6	39 k $\Omega$	13,7	0,75
19,6	38 k $\Omega$	15,2	0,77
20,6	37 k $\Omega$	15,7	0,76
21,9	36 k $\Omega$	16,1	0,74

bis die Elektronenlawinen-Oszillogramme „abgeglichen“, d.h. rechteckig erscheinen (vgl. [10]). Wenn man  $\alpha$  nach dieser Methode bestimmt, hat man *nicht* Gebrauch von irgendeiner theoretischen Verteilung der Trägerzahlen von Elektronenlawinen gemacht, weil nur die „häufigste“ Trägerzahl, also  $n_0 = e^{\alpha d}$ , in die Betrachtung eingeht.

Da für die vorliegende Statistik der  $\alpha/p$ -Wert für  $E/p = 91$  benötigt wurde, wurde die Messung bei

$$E/p = 91 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \cdot \frac{1}{\text{Torr}}$$

ausgeführt und  $pd$  und damit  $\alpha d$  bzw.  $e^{\alpha d}$  variiert (s. Tabelle 1).

Zu  $E/p = 91$  ergibt sich nach dieser Messung  $\alpha/p = 0,76$ . Dieser  $\alpha$ -Wert ist zusammen mit den von COSTA [6] gemessenen in Fig. 4 eingetragen; er paßt sich diesen Werten gut an.

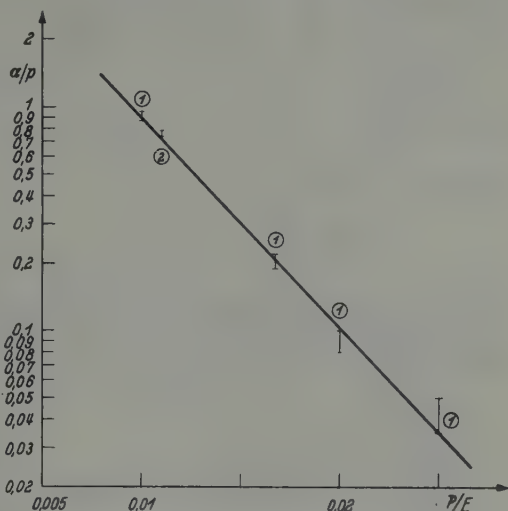


Fig. 4.  $\alpha/p$ -Werte in Äthylalkohol. (1) Messung von COSTA; (2) eigene Messung bei  $E/p = 91$

### b) Die Aufnahme der Statistik

Gefragt ist nach der Verteilungsfunktion  $v = v(n; n_0)$ , die (bis auf die statistische Streuung von  $\Delta N_i$ ) gegeben ist durch  $\frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta N_i}{\Delta n_i} = v$ . Dabei bezeichnet  $\Delta N_i$  die Zahl der im  $i$ -ten Intervall erhaltenen Impulse von Elektronenlawinen mit einer Trägerzahl  $n$  zwischen  $n_i$  und  $n_i + \Delta n_i$  ( $N = \sum \Delta N_i$ ). Es wurden vier verschiedene Statistiken aufgenommen mit folgender Absicht:

Die erste Messung (Fig. 5) umfaßt einen Trägerzahlbereich von etwa  $n_0$  bis  $10 \cdot n_0$ .

Die zweite Messung (Fig. 6) erfaßt einen Bereich von  $\frac{1}{10} n_0$  bis  $n_0$  und bildet den Anschluß für kleinere Trägerzahlen an die Messung Fig. 5. Die Mittelwerte  $n_0$  dieser beiden Messungen sind verschieden; dagegen ist  $E/p$  und  $\alpha/p$  konstant geblieben.

Die dritte Messung (Fig. 7) umfaßt etwa denselben Bereich für  $n$  wie die Messung Fig. 5; nur wurden andere Werte  $E/p$  und  $pd$  eingestellt; ebenso umfaßt die Messung Fig. 8 etwa denselben  $n$ -Bereich wie die zweite Messung Fig. 6 bei ebenfalls anderen  $E/p$  und  $pd$ . Diese letzten

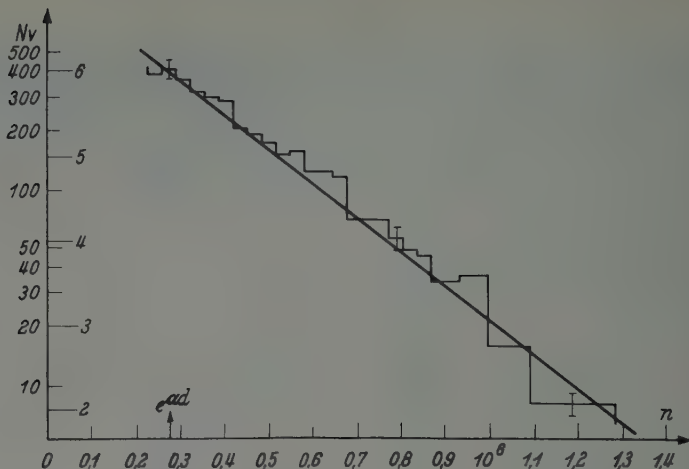


Fig. 5. Experimentelle Verteilung der Trägerzahlen von Elektronenlawinen. Die Abszisse hat die Zahlen  $n$  der Ladungsträger einer Elektronenlawine als Maßstab. Die Ordinate trägt die Anzahl  $N$  der Lawinen, die in ein Intervall der Länge  $\Delta n = 0,35 \cdot 10^3$  gefallen sind (dieser Maßstab ist logarithmisch). Die Zahlen rechts an der Ordinate stellen die natürlichen Logarithmen davon dar.  $E/p = 91$ ;  $p d = 16,5$ ; Äthylalkoholfüllung.

Einige Intervalle erhielten als Fehlergrenzen  $N \pm \sqrt{N}$  eingezeichnet. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $N$  und  $n$ .

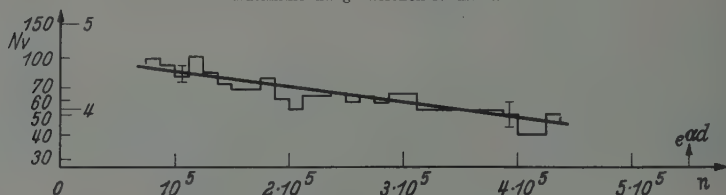


Fig. 6. Experimentelle Verteilung der Trägerzahlen für  $n \leq n_0$ . Es wurde der gleiche Wert  $E/p$  wie in Fig. 5 eingestellt und daher der gleiche  $\alpha/p$ -Wert.  $E/p = 91$ ;  $p d = 17,3$ ; Äthylalkoholfüllung

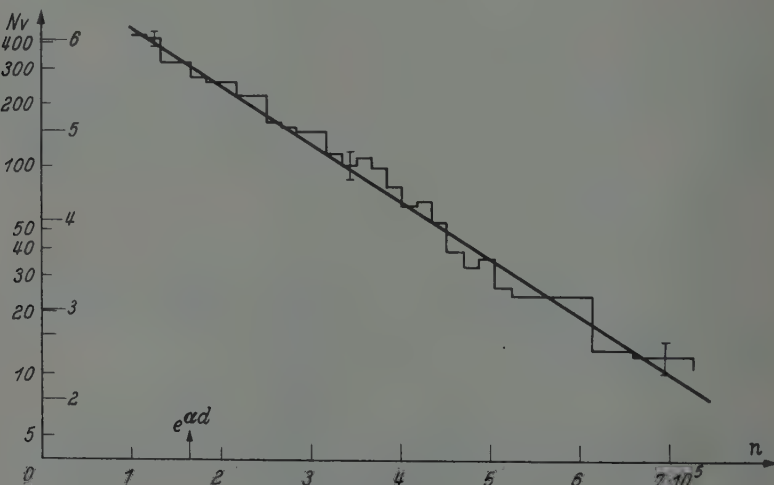


Fig. 7. Experimentelle Verteilung der Trägerzahlen von Elektronenlawinen.  $E/p = 86,5$ ;  $p d = 22,5$ ; Äthylalkohol



beiden Messungen stellen eine gewisse Kontrolle der ersten beiden Messungen dar und sollen bestätigen, daß  $n_0$  der einzige Parameter der gesuchten Verteilungsfunktion  $v = v(n; n_0)$  ist.

Die Abszissen der Fig. 5 bis 8 enthalten die Trägerzahlen  $n$  aufgetragen; die Ordinate trägt zwei Skalen: links sind die Zahlen  $\Delta N_i$  von Impulsen, die ins  $i$ -te Intervall fielen, aufgetragen, dividiert durch die relative Länge des Intervalls  $\Delta n$  (in Fig. 5 ist z.B. die Einheit der Intervalllänge  $\Delta n = 0,35 \cdot 10^5$ ). Dieser Maßstab ist logarithmisch. — Wegen  $\frac{\Delta N_i}{\Delta n_i} = N \cdot v$  ist dieser Maßstab proportional der gesuchten Verteilungsfunktion  $v$ . Der Maßstab rechts auf der Ordinate trägt die

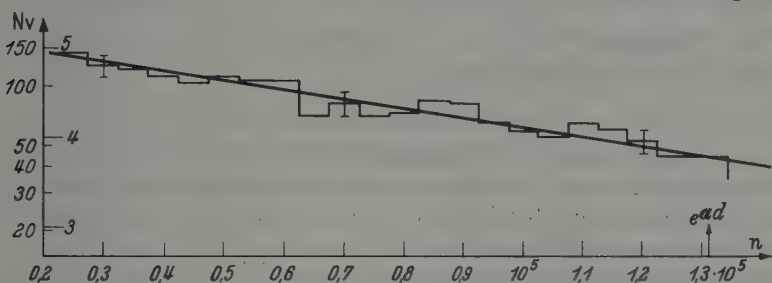


Fig. 8. Experimentelle Verteilung der Trägerzahlen von Elektronenlawinen  $E/p = 84$ ;  $p d = 23,3$ ; Äthylalkohol

natürlichen Logarithmen davon: mit diesem Maßstab wird die Neigung der Geraden (s. unten) bestimmt.

In den Fig. 5 und 7 wurden etwa 5000, in den Fig. 6 und 8 etwa 2500 Impulse ausgewertet.

In den Fig. 5 bis 8 wurde außer den Ordinatenwerten  $\Delta N_i$  in einigen Intervallen auch der zu erwartende Streuwert  $\pm \sqrt{\Delta N_i}$  eingetragen. Dieser Streuwert ist einheitlich für alle Intervalle etwa gleich  $\pm 10\%$  (s. unten).

Alle Messungen wurden in Äthylalkohol durchgeführt.

Das Ergebnis der Messungen Fig. 5 und 6 ist eine Treppenfunktion, die sich gut durch eine Gerade darstellen läßt. Die Neigung der Geraden beträgt

$$a_1 = -\frac{1}{2,8} \cdot 10^{-5} \quad \text{bei Fig. 5.}$$

$$a_2 = -\frac{1}{5,5} \cdot 10^{-5} \quad \text{bei Fig. 6,}$$

Aus der  $\alpha/p$ -Messung errechnet man den Mittelwert  $e^{\alpha d}$  von

$$n_{01} = 3,3 \cdot 10^5 \quad \text{für } p d \text{ der Fig. 5,}$$

$$n_{02} = 5,5 \cdot 10^5 \quad \text{für } p d \text{ der Fig. 6.}$$

Die Neigung  $a$  der Geraden stimmt also in beiden Fällen gut überein mit dem Wert  $-\frac{1}{n_0}$ .

Wie aus dem Vergleich mit der theoretisch berechneten Verteilung hervorgeht (s. unten), ist die Neigung der Geraden  $-\frac{1}{n_0}$ . Der aus der Neigung entnommene Wert  $n_0 = e^{\alpha d}$  ist in die Fig. 5 bis 8 durch einen Pfeil eingetragen.

Innerhalb des gemessenen Bereiches  $\frac{1}{10} n_0 < n < 10 \cdot n_0$  ergibt sich also eine Verteilung  $v$

$$v \sim \exp(a \cdot n)$$

mit einem Wert  $a = -\frac{1}{n_0}$ .

Die Messungen Fig. 7 und 8 bestätigen bei einem anderen  $E/p$  diesen linearen Zusammenhang.

### c) Die Diskussion der Fehler

$\alpha$ ) Die  $\alpha$ -Messung. Die in Tabelle 1 angegebenen, nach der Abgleichbedingung berechneten Werte  $\alpha/p$  schwanken um weniger als  $\pm 0,02$  Einheiten, d.h. um etwa  $\pm 2\%$ . Das ist die Genauigkeit, mit der der Abgleichwiderstand  $R$  definiert ist.

Um die Genauigkeit abzuschätzen, mit der man daraus  $\alpha d$  und  $e^{\alpha d}$  berechnet, betrachten wir die Abgleichbedingung

$$R C^* \alpha d = \tau_+.$$

Darin ist  $C^*$  mit  $\pm 0,5\%$  Fehler und  $\tau_+$  mit  $\pm 2\%$  Fehler (vgl. [10]) gemessen,  $R$  auf  $\pm 2\%$  genau definiert,  $\alpha d$  wegen der Ungenauigkeiten in der Einstellung von  $E/p$  auf  $\pm 1,4\%$  „genau“ (s. unten).

Man kann somit  $\alpha d$  mit einem mittleren Fehler von  $\pm 3,5\%$  angeben. Bei  $\alpha d = 13$  ist der Wert  $n_0 = e^{\alpha d}$  auf  $+60\%$ ;  $-40\%$  genau.

$\beta$ ) Den Angaben  $E/p$  und  $p d$  liegen drei Messungen zugrunde: Die Abstandsbestimmung  $d$  ist auf  $\pm 0,2\%$  genau. Die Spannungsmessung  $U$  ist auf  $\pm 0,15\%$  genau. Wegen  $\frac{E}{p} = \frac{U}{p d}$  ist der Wert  $\frac{E}{p}$  auf  $\pm 0,6\%$  genau.

Für eine Fehlerabschätzung für  $\alpha/p$  wurde nach der in § 4 beschriebenen Methode folgende rohe Näherung bestimmt:

$$\frac{\alpha}{p} = A \cdot \exp - B \cdot \frac{p}{E}$$

mit  $A = 8,4 \text{ (Torr} \cdot \text{cm)}^{-1}$ ,  $B = 217 \text{ V (Torr} \cdot \text{cm)}^{-1}$

(Äthylalkohol  $80 < E/p < 100$ ).

Ist bei unterschiedlichem  $p d$  der Wert  $E/p$  bis auf  $\pm 0,6\%$  konstant ( $E/p \cong 90$ ), so ist der Fehler für  $\alpha/p$  gleich  $\pm 1,4\%$ .

$$\frac{\alpha}{p} = A \cdot \exp - \frac{B}{90} (1 \pm 0,006) \quad \exp \pm \frac{B}{90} \cdot 0,006 = 1 \pm 0,014.$$

$\gamma)$  Die Fehler in den Angaben der Trägerzahlen  $n = C^* \cdot \frac{\Delta u}{\varepsilon}$  (vgl. S. 396) (Abszissenwerte Fig. 5 bis 8) beruhen:

- a) auf der Annahme  $R = \infty$  (vgl. Fig. 3);
- b) auf der Ungenauigkeit in der Messung von  $C^*$ ;
- c) auf Fehlern in der Spannungseichung.

Der Einfluß  $R < \infty$  ist im Anhang 1 abgeschätzt und ist kleiner als  $\pm 0,3\%$ .

Die Messung von  $C^*$  erfolgte mit einem gebräuchlichen Meßgerät mit einem Fehler von  $\pm 0,5\%$ .

Die Spannungseichung. Der Verstärker hat einen nur endlich großen Übertragungsbereich und überträgt das Frequenzspektrum eines Impulses nicht vollständig. Die mit Impulsen gemessene Verstärkung ist geringer als die mit Sinusspannungen gemessene. Zur Spannungseichung wurde daher ein Impulsgenerator (sog. „Flip-flop“ mit Transistoren) gebaut, der etwa 1 Volt-Impulsamplituden abgab. Durch einen in Stufen regelbaren Spannungsteiler konnte diese Impulsamplitude in einem genau definierten Verhältnis unterteilt und auf den Verstärkereingang gegeben werden. Der zeitliche Verlauf dieser Impulse entsprach etwa dem von einer Elektronenlawine erzeugten. — Der Fehler der Spannungseichung betrug etwa  $\pm 5\%$ . Die Trägerzahlangaben sind also auf  $\pm 6\%$  genau.

*Anmerkung.* Das Meßergebnis soll später mit theoretischen Betrachtungen (S. 406) verglichen werden; dort wird die Verteilung für die Zahl der in die Anode eintretenden Elektronen angegeben, während hier der Ladungsdurchsatz durch  $C_1$  gemessen ist. Man kann leicht einsehen, daß diese beiden Zahlen identisch sind, wenn keine negativen Ionen gebildet werden. — Ist der Gehalt an negativen Ionen mindestens  $5\%$ , so können diese am Lawinenoszillogramm erkannt werden [10]. Bei den vorliegenden Messungen war eine solche Modifikation des Oszillogramms nicht sichtbar und daher der Gehalt an negativen Ionen sicher kleiner als  $5\%$ . — Die Meßergebnisse (Fig. 5 bis 8) dürfen also ohne weiteres mit der theoretischen Arbeit [4] verglichen werden.

$\delta)$  Die Fehler in den Angaben der Häufigkeit (Ordinatenwerte). Diese Fehler hängen ab von der Zahl  $\Delta N_i$  der ins  $i$ -te Intervall fallenden Elektronenlawinen; für genügend große  $\Delta N_i$  wird die statistische Schwankung von  $\Delta N_i$  innerhalb der Grenzen  $\Delta N_i \pm \sqrt{\Delta N_i}$  erfolgen.

Die relativen wahrscheinlichen Fehler der  $\Delta N_i$  sind also  $\pm \frac{\sqrt{\Delta N_i}}{\Delta N_i} = \pm \sqrt{\frac{1}{\Delta N_i}}$ . Um diesen statistischen Fehler klein zu machen, muß die Zahl  $\Delta N_i$  der Ereignisse im  $i$ -ten Intervall möglichst groß werden. Da aber die Gesamtzahl  $N = \sum \Delta N_i$  der registrierten Ereignisse beschränkt und gewissermaßen vorgegeben ist, kann  $\Delta N_i$  nur durch

Vergrößern der Intervallbreite  $\Delta n_i$  vergrößert werden. Dadurch würde die Näherung der gesuchten Verteilungsfunktion  $v = v(n)$  dargestellt durch eine Treppenfunktion mit nur sehr wenigen und groben Stufen, was natürlich auch nicht beabsichtigt ist. Bekanntlich kommt man zur Definition einer „optimalen Intervallbreite“ (vgl. Anhang 2)

$$\Delta n_i = \sqrt[3]{\frac{v_i}{4 N_0 \cdot \left(\frac{dv}{dn}\right)_i^2}}$$

für die die Summe dieser beiden Fehler (statistische Streuung und Näherung von  $v$  durch das erste konstante Glied der TAYLOR-Reihe  $v_i$ ) ein Minimum wird.

Die Wahl dieser Intervallbreite ist allerdings nicht kritisch; es genügt  $\Delta n_i$  ungefähr „optimal“ zu wählen (vgl. [9]). [Beispiel:

$$v(n) = \frac{1}{n_0} \cdot \exp - \frac{n}{n_0}; \quad n_0 = \text{Mittelwert von } n, \quad N = 5000; \quad \text{für } n \cong n_0 \text{ folgt} \\ \Delta n_i = n_0 \cdot \sqrt[3]{\frac{e}{N}} \cong \frac{1}{10} \cdot n_0.]$$

Man liest aus den Fig. 5 bis 8 leicht ab, daß etwa dieser Wert für  $\Delta n_i$  gewählt wurde.

Unter diesen Umständen fielen in jedes Intervall etwa 100 (genauer 60 bis 400) Impulse. Der statistische Fehler für die Ordinatenwerte ist daher etwa  $\pm \frac{1}{\sqrt{N_i}} = \pm \frac{1}{\sqrt{100}} = 10\%$ . (Der genaue Wert  $\Delta N \pm \sqrt{\Delta N}$  wurde in den Fig. 4 bis 7 in einige Intervalle eingetragen.)

## § 5. Diskussion der Ergebnisse

Theoretische Überlegungen von LEGLER [4] führten zu einer Verteilungsfunktion

$$v = \frac{1}{n_0} \cdot e^{-\frac{n}{n_0}} \quad n_0 = \text{Mittelwert}$$

unter den Voraussetzungen:

- a) Die Trägerzahl  $n$  muß kleiner als  $10^7$  und
- b) der Wert  $E/\alpha$  soll groß gegen die Ionisierungsspannung der Füllgase sein.

Die erste Voraussetzung konnte erfüllt werden.  $E/\alpha$  lag zwischen 140 und 160 V, während die Ionisierungsspannung von Alkohol 10,5 V ist (vgl. [3]).

Man darf also das vorliegende Meßergebnis mit der theoretischen Arbeit vergleichen und stellt die Übereinstimmung fest: die experimentell ermittelte Verteilung ist im Meßbereich  $\frac{1}{10} n_0 < n < 10 n_0$  darstellbar durch  $v \sim \exp(a \cdot n)$ ; der Wert der Konstanten  $a$  stimmt innerhalb der Fehlergrenzen (vgl. S. 404) mit dem aus der  $\alpha$ -Messung bestimmten Wert  $-\frac{1}{n_0}$  überein.

### § 6. Vergleich mit einer Messung im inhomogenen Feld

Da andere Messungen im homogenen Feld nicht vorliegen, sollen im folgenden die Meßergebnisse Fig. 5 bis 8 mit einer Messung im inhomogenen Feld verglichen werden. CURRAN, COOKROFT und ANGUS [1] messen die Verteilung der Lawenimpulse in einem Proportionalzählrohr (Argon-Methan-Füllung etwa 200 Torr) und finden die Funktion

$$v \sim \sqrt{\frac{5n}{2n_0}} \cdot \exp - \frac{5n}{2n_0}.$$

die abweichend von der berechneten ist.

Die oben angegebene theoretische Verteilung sollte, falls die Inhomogenität des Feldes nicht zu groß ist, auch im Proportionalzähl-

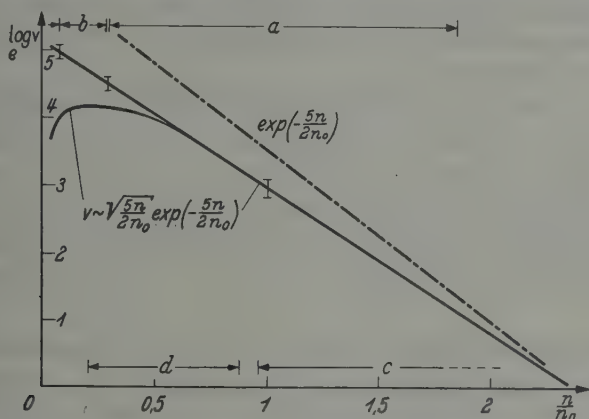


Fig. 9. Vergleich der CURRANSchen Verteilung mit der vorliegenden Messung

rohr gelten, vgl. die Diskussion in [4]. Worauf diese Diskrepanz beruht, soll in weiteren Experimenten aufgeklärt werden.

Unabhängig von dieser theoretischen Betrachtung soll geprüft werden, ob sich die CURRANSche Verteilung auf die vorliegenden Messungen anwenden läßt (vgl. Fig. 9):

Für  $n/n_0 > 0,6$  ergibt die von CURRAN u. a. angegebene Verteilung eine Gerade. Die Messung der Fig. 5 zeigt ebenfalls eine Gerade. Man kann die Frage stellen, ob der geradlinige Teil der CURRANSchen Verteilung mit dem hier gemessenen zu identifizieren ist. Man muß zur Festlegung des Abszissenmaßstabes  $\frac{1}{n_0}$  bestimmen.

a) Einen Wert für  $n_0$  entnimmt man dem Vergleich der Steigungsmaße dieser CURRANSchen Verteilung (asymptotisch für  $\frac{n}{n_0} \rightarrow \infty$  gleich  $-\frac{5n}{2n_0}$ ) und der Messung Fig. 5 ( $-\frac{1}{2,8} \cdot 10^{-5}$ ). Man erhält  $n_0 = 7 \cdot 10^5$ .



Dieser Wert liegt außerhalb der Fehlergrenze des nach § 4 bestimmten Wertes. Versucht man trotzdem, diese Verteilung auf die Messung anzuwenden, so würde die Messung Fig. 5 den oben in Fig. 9 angegebenen Raum  $a$  einnehmen. Man erkennt, daß sich auch für  $n/n_0 < 0,6$  ein linearer Zusammenhang ergibt. Die Messung Fig. 6 kann als Anschluß an Messung Fig. 5 eingetragen werden (vgl. b). Die Abweichungen dieser Messungen von der CURRANSchen Verteilung sind viel größer als die Meßfehler, die zum Vergleich angegeben sind.

b) Nimmt man den  $n_0$ -Wert, den man aus der  $\alpha$ -Messung erhält (§ 4), oder einen um + 60% oder - 40% davon abweichenden Wert (Fehlergrenze), so würde man für die Messung Fig. 5 etwa in dem mit c bezeichneten, für Fig. 6 etwa in den mit d bezeichneten Bereich einen linearen Zusammenhang erhalten. Auch in diesem Bereich sind (abgesehen vom abweichenden Steigungsmaß) die Abweichungen viel größer als die Meßfehler.

Das Ergebnis des Vergleichs zeigt, daß die von CURRAN u. a. angegebene Verteilung nicht auf die vorliegenden Messungen anwendbar ist.

Diese Arbeit ist ein Teil einer Diplomarbeit, die im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg angefertigt wurde. Dem Leiter dieses Institutes, Herrn Professor Dr. H. RAETHER, danke ich herzlich für die Stellung des Themas und sein Interesse am Fortgang der Arbeit; dem Herrn Dipl.-Phys. W. LEGLER möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen für zahlreiche fördernde Diskussionen.

### Anhang 1: Der Einfluß des endlichen Arbeitswiderstandes $R$

Die Vermehrungsfunktion einer Elektronenlawine sei  $n_- = n(x)$ , wobei  $n(x) = 1$  für  $x = 0$  (Kathode). Die Zahl der Ionen am Ort  $x$  ist demnach

$$n_+ = n'(x + v_+ t) \quad 0 < t \leq \tau_+ \quad (\text{Ionendichte}) \quad (\text{vgl. [10]}).$$

Daraus berechnet man die Ströme

$$\begin{aligned} i_- &= n(v_- \cdot t) \frac{\varepsilon \cdot v_-}{d} & (0 \leq t \leq \tau_-) \\ i_+ &= \int_0^{d-v_+ t} n'(x + v_+ \cdot t) \frac{\varepsilon \cdot v_+}{d} dx & (\tau_- \ll \tau_+) \\ &= \frac{\varepsilon \cdot v_+}{d} \cdot (n(d) - n(v_+ \cdot t)). \end{aligned}$$

Diese Ströme werden auf  $R||C^*$  gegeben (vgl. Fig. 3)

$$\begin{aligned} i_+ &= \frac{u}{R} + C^* \dot{u} \quad (R C^* = \tau) \\ u &= \frac{1}{C^*} e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t e^{\frac{\vartheta}{\tau}} \cdot i_+(\vartheta) \cdot d\vartheta + u_- \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \end{aligned}$$

mit

$$u = \frac{1}{C^*} \cdot \frac{\varepsilon}{d} \int_0^d n(x) \cdot dx.$$

Setzt man  $t = \tau_+$  (Maximum von  $u$ )

$$u_0 = \frac{\varepsilon}{C^*} \cdot \left[ n(d) \cdot \left( 1 - e^{-\frac{\tau_+}{\tau}} \right) \frac{\tau}{\tau_+} - e^{-\frac{\tau_+}{\tau}} \cdot \frac{1}{d} \int_0^d n(x) \cdot \left( e^{\frac{x}{v_+ \tau}} - 1 \right) \cdot dx \right].$$

Grenzfall  $\tau_+ \ll \tau = RC^*$

$$\Rightarrow 1 - e^{-\frac{\tau_+}{\tau}} = \frac{\tau_+}{\tau}; \quad e^{\frac{x}{v_+ \tau}} - 1 = \frac{x}{v_+ \tau} \leq \frac{\tau_+}{\tau}$$

$$u_0 = \frac{\varepsilon \cdot n(d)}{C^*} - \frac{\varepsilon}{C^* v_+ \cdot d} \int_0^d n(x) \cdot x \cdot dx.$$

Dabei ist nach dem Mittelwertsatz für Integrale

$$\begin{aligned} \left| \int_0^d n(x) \cdot x \cdot dx \right| &\leq n(d) \cdot \frac{d^2}{2} \\ \Rightarrow 0 &< \frac{\varepsilon}{C^* v_+ \cdot d \cdot \tau} \cdot \int_0^d n(x) \cdot x \cdot dx \leq \frac{\varepsilon \cdot n(d)}{2 \cdot C^*} \cdot \frac{\tau_+}{\tau} \\ \Rightarrow \frac{\varepsilon \cdot n(d)}{C^*} \left( 1 - \frac{\tau_+}{2\tau} \right) &< u_0 < \frac{\varepsilon \cdot n(d)}{C^*} \end{aligned}$$

bzw.

$$u_0 = \frac{\varepsilon \cdot n(d)}{C^*} \left( 1 - \frac{\tau_+}{4\tau} \right) \pm \frac{\varepsilon \cdot n(d)}{C^*} \frac{\tau_+}{4\tau}. \quad (1)$$

Im vorliegenden Fall war

$$\tau_+ = 22 \mu \text{ sec}$$

$$\tau = 85 \text{ M}\Omega \cdot 22 \text{ pF}$$

$$\frac{\tau_+}{4\tau} = \frac{22 \cdot 10^{-6}}{22 \cdot 10^{-12} \cdot 4 \cdot 85 \cdot 10^6} = 0,3 \, \%.$$

Berechnet man nach (1) aus  $u_0$  die Trägerzahl  $n(d)$ , so liegt der begangene Fehler innerhalb der Grenzen  $\pm 0,3 \, \%$ .

## Anhang 2: Die „günstigste Intervallbreite“

$v(n)$  ist die Verteilungsfunktion, d.h.  $dW = v(n)dn$  ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Lawine mit einer Trägerzahl zwischen  $n$  und  $n + dn$ .

Nähert man  $v(n)$  durch eine Treppenfunktion (Intervalle  $\Delta n_i$ ) an:  $v(n) = v_i$  für  $n_i < n < n_i + \Delta n_i$ , so ist der Fehler etwa gleich dem

zweiten Glied der TAYLOR-Reihe

$$\left(\frac{dv}{dn}\right)_i \cdot \Delta n_i.$$

Bezeichnet  $N_0$  die Gesamtzahl der im Beobachtungszeitraum abgelaufenen Lawinen, so wird die Zahl  $\Delta N_i$  der ins  $i$ -te Intervall fallenden Lawinen (Trägerzahl zwischen  $n_i$  und  $n_i + \Delta n_i$ ) sein

$$\Delta N_i = v_i \cdot N_0 \cdot \Delta n_i \pm \sqrt{v_i \cdot N_0 \cdot \Delta n_i}.$$

Aufgetragen wird  $N_0 \cdot v$  (vgl. Fig. 5 bis 8). Indem man  $N_0 v$  ersetzt durch  $\frac{\Delta N_i}{\Delta n_i}$  (Treppenfunktion), macht man einen Fehler  $f$  von etwa

$$|f| \leq \sqrt{v_i \cdot N_0 \cdot \Delta n_i} \cdot \frac{1}{\Delta n_i} + \left|\left(\frac{dv}{dn}\right)_i\right| \cdot N_0 \cdot \Delta n_i.$$

Betrachtet man  $v_i$  und  $\left(\frac{dv}{dn}\right)_i$  als nicht abhängig von  $\Delta n_i$ , so kann das Minimum von  $f$  (Variable  $\Delta n_i$ ) — welches ersichtlich vorhanden ist — durch Differenzieren usw. bestimmt werden:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{v_i N_0}{\Delta n_i^3}} + \left|\left(\frac{dv}{dn}\right)_i\right| \cdot N_0 &= 0 \\ \Rightarrow \Delta n_i &= \sqrt[3]{\frac{v_i}{4N_0 \left(\frac{dv}{dn}\right)_i^2}}. \end{aligned}$$

Für diese Intervallbreite wird der Fehler  $f$  ein Minimum, daher heißt diese Breite die „optimale“.

Die Werte  $(N_0 \cdot v_i)$  und  $\left(\frac{d}{dn} \log N_0 \cdot v\right)_i$  sind einer statistischen Messung sofort zu entnehmen (vgl. Fig. 5 bis 8); mit diesen Werten erhält man daraus

$$\Delta n_i = \sqrt[3]{\frac{1}{4(N_0 \cdot v_i) \cdot \left(\frac{d}{dn} \log N_0 v\right)_i^2}}.$$

### Literatur

- [1] CURRAN, COOKROFT and ANGUS: Phil. Mag. Ser. 7, **40**, 929 (1949). — [2] FROMMHOLD, L.: Z. Physik **144** (im Druck). — [3] HALL, G. G.: Trans. Faraday Soc. **50**, 319 (1954). — [4] LEGLER, W.: Z. Physik **140**, 221 (1955). — [5] LEGLER, W.: Z. Physik **143**, 173 (1955). — [6] RAETHER, H.: Z. Physik **107**, 91 (1937). — [7] RAETHER, H.: Ergebn. exakt. Naturw. **22**, 73 (1949). — Z. angew. Phys. **7**, 50 (1955). — [8] ROSSI-STAUß: Ionization Chambers and Counters, S. 36. 1949. — [9] SANDEN, v.: Praktische Mathematik, S. 70. 1948. — [10] SCHMIDT, K. J.: Z. Physik **139**, 251 (1954).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin

# Erweiterte Gravitationstheorie und Periheldrehung

Berichtigung und Ergänzungen zu Z. Physik **140**, 524 (1955)

Von

KURT JUST

(Eingegangen am 20. Dezember 1955)

In dem Beitrag „Zur Planetenbewegung bei veränderlicher Gravitationszahl“ [9] wurde die von HECKMANN [4] gefundene strenge Lösung (das Analogon der SCHWARZSCHILDschen) auf alle Formen der erweiterten Gravitationstheorie von JORDAN [7] und LUDWIG [12] ausgedehnt. Bei der anschließenden Berechnung der Periheldrehung wurde jedoch fälschlich vorausgesetzt, daß weiterhin wie bei EINSTEIN das „geodätische Prinzip“ gilt.

Deshalb wird — nach einer zusammenhängenden Herleitung des HECKMANNschen Feldes — die hier geltende *Bewegungsgleichung* eines makroskopischen Probekörpers aufgestellt und damit das KEPLER-Problem in der üblichen Näherung vollständig durchgerechnet. Die neue Formel der *Periheldrehung* ist etwas komplizierter als die in [9] gefundene; sie wird diskutiert für die JORDANSchen Feldgleichungen (B), die vom Verfasser [8] vertretenen (F) und die kürzlich von LUDWIG [13] vorgeschlagenen (Q). Schließlich wird gezeigt, bei welcher Beziehung zwischen den *Materiefeldern* alle statischen Lösungen gleich sind denen der ursprünglichen Theorie EINSTEINS mit konstanter Gravitationszahl.

Die Lichtablenkung am Sonnenrande und die solare Rotverschiebung sollen hier nicht behandelt werden. Denn 1. sind es keine rein makroskopischen Effekte, 2. gibt es noch keine eindeutige Bestätigung oder Widerlegung durch die Erfahrung, und 3. ergibt eine im Sinne von JORDAN [7] erweiterte Theorie, wenn sie die EINSTEINSche Periheldrehung liefert, auch für jene Effekte die EINSTEINSchen Formeln.

## 1. Variationsprinzip und Feldgleichungen

Das allgemeine Variationsprinzip (D) der erweiterten Gravitationstheorie von JORDAN [7] und LUDWIG [12] lautet nach 9(1):

mit 
$$\left. \begin{aligned} \delta \int \kappa^c (\sqrt{-g} G + \kappa \mathfrak{L}) d\mathfrak{x}^4 &= 0 \\ G &\stackrel{\text{def}}{=} R + s \sigma^{\nu} \sigma_{\nu}, \quad \sigma \stackrel{\text{def}}{=} \ln \kappa. \end{aligned} \right\} \quad (1) D$$

Hierin ist  $R \stackrel{\text{def}}{=} R^{\nu}_{\nu}$  der vierdimensionale Krümmungsskalar,  $\kappa = e^{\sigma}$  die als neue Feldfunktion dienende *Gravitationszahl* und  $\mathfrak{L}$  die LAGRANGE-Dichte des MAXWELL-Feldes und der Materie:

$$\mathfrak{L} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \sqrt{-g} F_{\nu\mu} F^{\nu\mu} + \mathfrak{M}. \quad (2)$$

Alle Indizes sollen von 1 bis 4 laufen, Formelnummern aus [9] kennzeichnen wir durch eine vorangestellte 9 und die verschiedenen Formen des Ansatzes (1) unterscheiden wir nach [8] durch große Buchstaben.

Aus (1) ergeben sich nach einiger Umrechnung die *Feldgleichungen*:

$$\left. \begin{aligned} R_{\beta}^{\alpha} + c \sigma^{\alpha}{}_{||\beta} + (c^2 + s) \sigma^{\alpha}{}_{||\beta} + \kappa T_{\beta}^{\alpha} + \\ + \frac{1}{2} (c \sigma^{\alpha}{}_{||\nu} + c^2 \sigma^{\alpha}{}_{||\nu} \sigma_{||\nu} - \kappa T) \delta_{\beta}^{\alpha} = 0 \\ \text{und} \\ (2s + 3c^2) (\sigma^{\alpha}{}_{||\nu} + c \sigma^{\alpha}{}_{||\nu} \sigma_{||\nu}) = \kappa (b + c T), \end{aligned} \right\} \quad (3) D$$

und mit (2) folgt die erweiterte MAXWELL-Gleichung:

$$F^{\alpha\nu}{}_{||\nu} + (1 + c) \sigma_{||\nu} F^{\alpha\nu} = j^{\alpha} \quad \text{mit} \quad F_{\alpha\beta} \stackrel{\text{def}}{=} \varphi_{\beta|\alpha} - \varphi_{\alpha|\beta}. \quad (4) D$$

Die Quell-Funktionen  $T_{\beta}^{\alpha}$  und  $j^{\alpha}$  sowie  $b$  sind erklärt durch die Variationsableitungen:

$$\left. \begin{aligned} \kappa^{1+c} \sqrt{-g} T_{\beta}^{\alpha} \stackrel{\text{def}}{=} - \frac{\delta}{\delta g_{\alpha\beta}} (\kappa^{1+c} \mathfrak{L}), \\ \kappa^{1+c} \sqrt{-g} j^{\alpha} \stackrel{\text{def}}{=} - \frac{\delta}{\delta \varphi_{\alpha}} (\kappa^{1+c} \mathfrak{M}) \end{aligned} \right\} \quad (5) D$$

und

$$\boxed{\kappa^c \sqrt{-g} b \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta}{\delta \kappa} (\kappa^{1+c} \mathfrak{L})}, \quad (6) D$$

mit (2) wird also

$$\left. \begin{aligned} T_{\beta}^{\alpha} &= F^{\alpha\nu} F_{\beta\nu} - \frac{1}{4} F^{\nu\mu} F_{\nu\mu} \delta_{\beta}^{\alpha} + T_{\beta}^{\alpha}{}^m \\ \text{und} \\ b &= \frac{1}{2} (1 + c) F^{\nu\mu} F_{\nu\mu} + b_{\text{mat}}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

In (7)<sup>I</sup> werden wir den *Materie-Beitrag* annähern durch den üblichen Ausdruck für die ideale Flüssigkeit mit der Dichte  $\varepsilon$  und dem Druck  $p$ :

$$T_{\beta}^{\alpha}{}^m = (\varepsilon + p) v^{\alpha} v_{\beta} + p \delta_{\beta}^{\alpha}; \quad (8)$$

über den Beitrag  $b_{\text{mat}}$  der Materie zu (7)<sup>II</sup> ist dagegen nichts weiter bekannt. Deshalb soll hier nicht versucht werden, weitere Spekulationen über  $b$  an seine Definition (6) anzuschließen, sondern aus einem vorgegebenen  $b$  die beobachtbaren Folgerungen zu ziehen.

Unsere jetzige Definition (6) von  $b$  unterscheidet sich von den in [9] und [10] gebrauchten um den Faktor 2, sie hängt also mit jenem  $b_{\text{alt}}$ , dem in [8] benutzten  $\tilde{b}$  und dem in (17.8) von LUDWIG [12] stehenden ( $\tilde{b} = b_L$ ) wie folgt zusammen

$$b_{\text{neu}} = 2b_{\text{alt}} = \frac{1}{\kappa} \tilde{b} = \frac{2}{(2\kappa)^c} (b^{(e)} + b)_L. \quad (9) D$$

Nach (12.22) und (15.4) von LUDWIG [12] hat der *fünfdimensionale Materietensor* unter anderem die Komponenten:

$$S_0^0 = 2(2\kappa)^{\frac{1}{2}} b_L = (2\kappa)^{c+\frac{1}{2}} b_{\text{mat}}, \quad S_{\beta}^{\mu} = -(2\kappa)^{c+\frac{1}{2}} T_{\beta}^{\mu}{}^m \quad (10) D$$



[hier und in (9) beachte man  $U = J^\alpha$  mit  $J = 2\kappa$  und  $\alpha = c - \frac{1}{2}$ ]; und nehmen wir nach einer *Hypothese* von LUDWIG [13] an, daß die Spur dieses Tensors verschwinde:

$$\left. \begin{aligned} S_0^0 + S_\nu^\nu &= 0, \\ \text{dann liefert (10) mit (8):} \\ b &= T + \frac{1}{2}(1+c) F^{\nu\mu} F_{\nu\mu}, \end{aligned} \right\} \quad (11) D$$

wobei  $T \stackrel{\text{def}}{=} T_\nu^\nu = T_\nu^\nu$  beachtet wurde.

Aus (3) oder unmittelbar aus (1) folgt, daß die Materie-Funktionen (5) und (6) verknüpft sind durch

$$T_{\alpha||\nu}^\nu + (1+c) \sigma_{||\nu} T_\alpha^\nu + \frac{1}{2} \sigma_{||\alpha} b = 0. \quad (12) D$$

Dies stellt eine Erweiterung des bekannten „Erhaltungssatzes“  $T_{\alpha||\nu}^\nu = 0$  dar, sollte jedoch hier lieber als „Änderungs-Gesetz“ des *Energietensors*  $T_\alpha^\nu$  bezeichnet werden.

## 2. Die wichtigsten Sonderfälle

Für die Konstanten  $c$  und  $s$  soll im Falle (B) von JORDAN [7] gelten:

$$c = 1 \quad \text{und} \quad \zeta = -s \approx 30. \quad (13) B$$

Das vom Verfasser [8] vorgeschlagene Variationsprinzip (F) lautet dagegen:

$$\delta \int (\sqrt{-g} \stackrel{5}{R} + \kappa \mathfrak{M}) d\mathfrak{x}^4 = 0, \quad (14) F$$

wobei  $\stackrel{5}{R}$  der *fünfdimensionale Krümmungs-Skalar* (11.19) der projektiven Relativitätstheorie [12] ist:

$$\stackrel{5}{R} = R + \sigma_{||\nu}^\nu + \frac{1}{2} \sigma_{||\nu}^\nu + \frac{1}{2} \kappa F^{\nu\mu} F_{\nu\mu}. \quad (15)$$

Hiervon spielt  $\sigma_{||\nu}^\nu$  in (14) keine Rolle, weil die „Randintegrale“ der Variation verschwinden sollen; deshalb folgt (14) aus (1) durch die eindeutige *Parameter-Wahl*:

$$\boxed{c = 0, \quad s = \frac{1}{2}}. \quad (16) F$$

Aus (3) und (6) wird also hier

$$\left. \begin{aligned} R_\beta^\alpha + \frac{1}{2} \sigma_{||\beta}^\alpha + \kappa (T_\beta^\alpha - \frac{1}{2} T \delta_\beta^\alpha) &= 0 \quad \text{mit} \quad \sigma = \ln \kappa \\ \text{und} \quad \sigma_{||\nu}^\nu &= \kappa b \quad \text{mit} \quad \sqrt{-g} b = \frac{\delta}{\delta \kappa} (\kappa \mathfrak{R}). \end{aligned} \right\} \quad (17) F$$

Besonders in diesem Falle (F) hat die neuartige *Materie-Funktion*  $b$  eine entscheidende Bedeutung für die erweiterte Gravitations-Theorie. Denn würde  $b$  in der gesamten Raum-Zeit-Welt verschwinden:

$$b \equiv 0, \quad \text{also} \quad \sigma_{||\nu}^\nu \equiv 0, \quad (18) F$$

dann wäre es physikalisch sinnlos, überhaupt mit einer veränderlichen Gravitationszahl  $\kappa = e^\sigma$  zu rechnen [bei statischen Lösungen ist  $\sigma_{|\nu} \neq 0$ , wie wir bei (84) zeigen werden, sogar streng mathematisch mit (18) unvereinbar].

Auch bei einem MAXWELLSchen Felde  $F_{\nu\mu} \neq 0$  pflegt man ja anzunehmen, daß es von einem irgendwo in der Raum-Zeit-Welt von Null verschiedenen Strome  $j_\alpha$  herrührt, obwohl rein mathematisch auch „vagabundierende Felder“  $F_{\nu\mu} \neq 0$  mit  $F^{\alpha\nu}_{|\nu} \equiv 0$  möglich wären (eine Arbeit von WHEELER [17] steht allerdings im Gegensatz zu dieser Auffassung). Ebenso wollen wir daher als sinnvolle Lösung von (18) nur gelten lassen:

$$\sigma_{|\nu} = 0, \quad \text{also} \quad \kappa = \text{const.} \quad (19) \text{ F}$$

Hiermit geht aber (17) streng in die ursprüngliche Form der EINSTEINSchen Feldgleichungen über, so daß wir alle Abweichungen der „erweiterten Gravitationstheorie“ von der EINSTEINSchen letzten Endes auf  $b$  zurückführen müssen. Deshalb ist es um so bedauerlicher, daß wir bisher nichts Sicheres über  $b$  wissen, ja nicht einmal sein Vorzeichen bestimmen konnten.

Ein weiteres Variationsprinzip, das von LUDWIG [13] vorgeschlagen wurde, soll hier mit (Q) bezeichnet werden:

$$\delta \int (\sqrt{-g} \kappa^{-1} \overset{5}{R} + \mathfrak{M}) d\mathfrak{X} = 0; \quad (20) \text{ Q}$$

mit (1) stimmt dies [wegen (15) und nach einer partiellen Integration] überein im Falle

$$c = -1, \quad s = \frac{3}{2}. \quad (21) \text{ Q}$$

Diese neue Parameterwahl (Q) soll nach LUDWIG [13] helfen, die bisherigen Schwierigkeiten einer Theorie der *Materie-Entstehung* zu beseitigen. Weil nämlich in (20) die LAGRANGE-Dichte  $\mathfrak{M}$  ohne von  $\kappa$  abhängigen Faktor steht, lassen sich die Materie-Felder mit den bekannten Methoden *quantisieren*, was ansonsten in der erweiterten Gravitationstheorie wegen des veränderlichen  $\kappa$  unmöglich ist. Hier wird sich ferner zeigen, daß der Ansatz (20) am einfachsten in Einklang mit der Erfahrung zu bringen ist, wenn man gleichzeitig die LUDWIGSche *Hypothese* (11) einer verschwindenden Spur des fünfdimensionalen Materietensors annimmt. In diesem Falle gehen die Feldgleichungen (3) und der neue Energiesatz (12) durch (21) über in

$$\left. \begin{aligned} R^\alpha_\beta - \sigma^\alpha_{|\beta} + \frac{5}{2} \sigma^\alpha_{|\beta} \sigma_{|\beta} + \kappa (T^\alpha_\beta - \frac{1}{2} T \delta^\alpha_\beta) &= 0, \\ \sigma^\nu_{|\nu} &= \sigma^\nu_{|\nu} \sigma_{|\nu}, \quad T^\nu_{\alpha|\nu} + \frac{1}{2} \sigma_{|\alpha} T = 0. \end{aligned} \right\} \quad (22) \text{ Q}$$

### 3. Die HECKMANNsche Lösung

Im Anschluß an HECKMANN [4] hatten wir mit dem Ansatz 9(10):

$$ds^2 = e^{\lambda(r)} dr^2 + r^2 (d\vartheta^2 + \sin^2 \vartheta d\varphi^2) - e^{\nu(r)} dt^2 \quad (23)$$

das Analogon der SCHWARZSCHILDschen Lösung aufgestellt (statisch kugelsymmetrisches Vakuumfeld); im allgemeinen Falle (D) gilt für dieses nach 9(17) bis 9(19):

$$e^{-\lambda} = 1 - (1 + 2c\beta) \frac{2m}{r} + \frac{1}{2}\beta(s\beta - c) \left(\frac{2m}{r}\right)^2 + \dots, \quad (24) D$$

$$e^{\nu} = 1 - \frac{2m}{r} - c\beta \left(\frac{2m}{r}\right)^2 + \dots, \quad \kappa = \kappa_{\infty} e^{\beta\nu}. \quad (25) D$$

Bei der folgenden, zusammenhängenden Herleitung dessen ist der Gedankengang natürlich mit dem von HECKMANN [4] identisch, doch sollen die dortigen Formeln nicht explizit benutzt werden, weil dies den Übergang von 9(16) zu 9(18) etwas schwer verständlich machte.

Nach 9(11) bis 9(15) liefert (3) mit dem Ansatz (23) im Falle des Vakuums:

$$\frac{\nu' - \lambda'}{2} + \frac{\nu''}{\nu'} + \frac{2}{r} + c\sigma' = 0, \quad (26) D$$

$$\frac{\nu' - \lambda}{2} + \frac{1}{r} (1 - e^{\lambda}) + c\sigma' = 0, \quad (27) D$$

$$\nu' + \lambda' + 2c\sigma' + r(c\nu' - s\sigma')\sigma' = 0 \quad (28) D$$

sowie

$$\sigma' = \beta\nu' \quad \text{mit} \quad \beta = \text{const}; \quad (29) D$$

das letztere führt wegen  $\sigma = \ln \kappa$  sogleich zum Beweise von (25)<sup>II</sup>.

Aus (26) und (28) folgt mit (29):

$$r \frac{\nu''}{\nu'} + 2 + (1 + 2c\beta) r\nu' + \frac{1}{2}\beta(c - s\beta) (r\nu')^2 = 0,$$

und beachten wir

$$\frac{d}{d\nu} (r\nu') = r \frac{\nu''}{\nu'} + 1, \quad (30)$$

so wird daraus

$$\left. \begin{aligned} \text{mit} \quad d(r\nu') &= \left\{ \frac{1}{2}A (r\nu')^2 - B r\nu' - 1 \right\} d\nu \\ A &= \beta(s\beta - c), \quad B = 1 + 2c\beta. \end{aligned} \right\} \quad (31) D$$

Lösen wir dies nach  $d\nu$  auf, dann liefert die Integration:

$$\left. \begin{aligned} \text{mit} \quad 2h(\nu - \nu_0) &= \ln(B - A r\nu' + 2h) - \ln(B - A r\nu' - 2h) \\ (2h)^2 &= B^2 + 2A \quad \text{und} \quad e^{2h\nu_0} = \frac{B - 2h}{B + 2h}, \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

also

$$A r\nu' = B - 2h \mathfrak{U}g[(\nu - \nu_0)h],$$

wobei wir die Integrationskonstante  $\nu_0$  so bestimmt haben, daß für  $r\nu' \rightarrow 0$  auch  $\nu \rightarrow 0$  geht.

Aus (26) und (27) folgt mit (30) und (32):

$$e^{\lambda} = - \frac{d}{d\nu} (r\nu') = - \frac{2}{A} \left( \frac{h}{\mathfrak{S} \ln[(\nu - \nu_0)h]} \right)^2,$$

also

$$2h e^{-\frac{1}{2}\lambda} = 2h \mathfrak{U}g[h\nu] + B \mathfrak{S} \ln(h\nu); \quad (33)$$

und beachten wir nach (31):

$$\frac{1}{2} (B - 1) = c\beta,$$

dann liefert die Integration von (26) mit (29):

$$r^2 v' e^{\frac{1}{2}(Bv-\lambda)} = \text{const.}$$

Wegen (32) und (33) folgt hieraus:

$$(r e^{\frac{1}{2}Bv})^{-1} \sim r v' e^{-\frac{1}{2}\lambda} \sim B \mathfrak{E} \text{in} [(v - v_0) \hbar] - 2\hbar \mathfrak{E} \text{in} [(v - v_0) \hbar] \sim \mathfrak{E} \text{in} (v \hbar),$$

mit einer geeigneten Bezeichnung der Konstanten also

$$r \cdot e^{\frac{1}{2}Bv} \mathfrak{E} \text{in} (v \hbar) = -2m \hbar = \text{const.}; \quad (34)$$

in (33) und mit dieser transzendenten Beziehung für  $v$  haben wir somit die strenge HECKMANNSCHE Lösung gefunden.

Die Entwicklung von (33) und (34) nach Potenzen von  $v$  liefert:

$$e^{-\frac{1}{2}\lambda} = 1 + \frac{1}{2} (B + \hbar^2 v) v + \dots, \quad 2m \cdot r^{-1} = -v (1 + \frac{1}{2} B v) + \dots$$

also

$$v = -\frac{2m}{r} \left( 1 + B \frac{m}{r} \right) + \mathfrak{O}(r^{-3}),$$

so daß wir erhalten

$$\left. \begin{aligned} e^{-\lambda} &= 1 - B \frac{2m}{r} + (4\hbar^2 - B^2) \left( \frac{m}{r} \right)^2 + \mathfrak{O}(r^{-3}) \\ e^v &= 1 - \frac{2m}{r} + 2(1 - B) \left( \frac{m}{r} \right)^2 + \mathfrak{O}(r^{-3}); \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

und setzen wir  $\hbar^2$  und  $B$  von (32)<sup>I</sup> und (31)<sup>II</sup> her ein, dann sind (24) und (25)<sup>I</sup> bewiesen.

Um die Konstanten  $m$  und  $\beta$  zu bestimmen, brauchen wir die Feldgleichungen (3) in der bei 9(27) benutzten Schreibweise\*. Wegen 9(28) und 9(25) mit (9) lautet jene hier:

$$\frac{d}{dr} \left\{ r^2 e^{\frac{v-\lambda}{2}} \kappa^c (v' - \eta \sigma') \right\} = \sqrt{-g} \kappa^{1+c} \left\{ \frac{(2s+2c^2-c\eta) T - (c+\eta) b}{2s+3c^2} - 2T_t^t \right\}, \quad (36) \text{D}$$

wobei  $\eta$  eine völlig willkürliche Zahl ist. Den Energietensor (7)<sup>I</sup> betrachten wir ohne MAXWELL-Feld  $F_{\nu\mu}$  und im Ruhssystem der Materie, beachten aber neben der Dichte  $\varepsilon$  auch den Druck  $p$ , setzen also

$$T_\beta^\alpha = p \delta_\beta^\alpha \quad \text{außer} \quad T_t^t = -\varepsilon;$$

dann lautet (36) mit (29) nach Integration über den felderzeugenden Zentralkörper:

$$\left. \begin{aligned} 4\pi r^2 \kappa^c e^{\frac{1}{2}(v-\lambda)} (1 - \eta \beta) v' (r) \Big|_0^R &= \int_0^R \sqrt{-g} \kappa^{1+c} I d\tilde{x} \\ \text{mit} \quad (2s+3c^2) I &= (2s+4c^2+c\eta) \varepsilon + 3(2s+2c^2-c\eta) p - (c+\eta) b. \end{aligned} \right\} \quad (37) \text{D}$$

\* Deren in Z. Physik **142**, 493 (1955) erfolgte Herleitung läßt sich, wie bei späterer Gelegenheit gezeigt werden soll, noch erheblich vereinfachen.

Da außerhalb der Oberfläche  $R = R_0$  Vakuum herrschen soll, dürfen wir  $R \rightarrow \infty$  gehen lassen, daher liefert (37) mit (25) wegen des willkürlichen  $\eta$ :

$$\text{und } \left. \begin{aligned} (2s + 3c^2) m &= 2(s + 2c^2) (\varepsilon) + 6(s + c^2) (p) - c(b) \\ \beta \cdot (2s + 3c^2) m &= c(3p - \varepsilon) + (b) \end{aligned} \right\} \quad (38) D$$

mit der Abkürzung

$$(\varepsilon) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{8\pi} \int_0^{R_0} \sqrt{-g} \varepsilon \kappa \left( \frac{\kappa}{\kappa_\infty} \right)^c d\tilde{x}^3 \quad (39) D$$

[von 9(31) unterscheidet sich letztere durch den Faktor  $\kappa(\kappa/\kappa_\infty)^c$  im Integranden].

#### 4. Die neue Bewegungsgleichung

Zur eigentlichen Berechnung der *Periheldrehung* 9(21) hatten wir mit JORDAN [7] S. 169 vorausgesetzt, daß sich der Planet auf einer *geodätischen Linie* im Felde der Sonne bewegt; dies ist jedoch *nicht immer richtig*. Nach der allgemeinen Relativitätstheorie weicht die Bewegung eines *makroskopischen Probekörpers* nur dann von einer geodätischen ab, wenn er außer der *Masse* (Raumintegral über seine Ruhdichte) noch eine elektrische *Ladung* trägt (Integral über die Ruhladung). Hier aber ist noch ein *weiterer Materialfaktor* von Bedeutung, nämlich das Raumintegral über die neuartige Materiefunktion  $b$ .

Mit den Ansätzen (7) lautet (12), wenn man wie üblich den Beitrag des Feldes  $F_{\alpha\beta}$  mit Hilfe der MAXWELLSchen Gln. (4) vereinfacht:

$$(\kappa^{1+c} T_{\beta}^{\alpha})_{||\alpha} + \kappa^{1+c} (\tfrac{1}{2} \sigma_{||\beta} b_{\text{mat}} + F_{\alpha\beta} j^{\alpha}) = 0. \quad (40) D$$

Daraus bilden wir nach bekannten Regeln

$$\left. \begin{aligned} (\sqrt{-g} \kappa^{1+c} T^{\alpha\nu})_{||\nu} + \sqrt{-g} \kappa^{1+c} K^{\alpha} &= 0 \\ K^{\alpha} \stackrel{\text{def}}{=} \Gamma_{\nu\mu}^{\alpha} T^{\nu\mu} + \tfrac{1}{2} \sigma^{\alpha} b_{\text{mat}} + F^{\nu\alpha} j_{\nu} \end{aligned} \right\} \quad (41) D$$

und dies integrieren wir über ein Element der vom betrachteten Körper beschriebenen „Weltröhre“:

$$\int \sqrt{-g} \kappa^{1+c} T^{\alpha t} d\tilde{x}^3 \Big|_t^{t+dt} + dt \int \sqrt{-g} \kappa^{1+c} K^{\alpha} d\tilde{x}^3 = 0.$$

Bei der hier bereits ausgeführten partiellen Integration verbleiben als Randintegrale nur die über zwei raumartige Querschnitte, auf denen wir  $t = \text{const}$  angenommen haben. Für die dreidimensionalen Integrale über die Materie wollen wir auch beim *Probekörper* die Abkürzung (39) benutzen; um sie jedoch auf das *Ruhvolumen* zu beziehen, müssen wir



vorher von  $d\vec{x}$  den Faktor  $d\tau/dt$  der „LORENTZ-Kontraktion“ abspalten (mit  $\tau = \text{Eigenzeit}$ ):

$$\frac{d}{d\tau} \left( T^{\alpha t} \frac{d\tau}{dt} \right) + (K^\alpha) = 0. \quad (42) D$$

Mit Hilfe von (41) erhalten wir ferner:

$$(\sqrt{-g} \kappa^{1+c} x^\alpha T^{\beta \nu})|_\nu = \sqrt{-g} \kappa^{1+c} (T^{\beta \alpha} - x^\alpha K^\beta),$$

und behandeln wir dies in derselben Weise wie (41), dann folgt statt (42):

$$\frac{d}{d\tau} \left( x^\alpha T^{\beta t} \frac{d\tau}{dt} \right) = (T^{\beta \alpha} - x^\alpha K^\beta); \quad (43) D$$

auch hier sind die Integrale bei konstanter Zeit  $x^4 = t$  über den dreidimensionalen Raum des Probekörpers zu erstrecken. Machen wir nun die entscheidende Voraussetzung, daß bei passender Koordinaten-Wahl die ein  $x^\alpha$  enthaltenden Integrale bedeutungslos werden, weil der *Probekörper entweder kugelsymmetrisch oder genügend klein* ist, so vereinfacht sich (43) zu

$$(T^{\beta \alpha}) = v^\alpha (T^{\beta t}) \frac{d\tau}{dt} \quad \text{mit} \quad v^\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dx^\alpha}{d\tau}. \quad (44) D$$

Weil in (23) das zeitartige Linienelement  $ds$  eines materiellen Körpers als imaginär angesetzt wurde, haben wir die reelle *Eigenzeit* mit  $\tau$  bezeichnet; für die *Vierergeschwindigkeit* gilt daher

$$v_\nu v^\nu = (ds/d\tau)^2 = -1. \quad (45)$$

Durch zweimalige Anwendung von (44) erhalten wir schließlich:

$$\left. \begin{aligned} (T^{\alpha \beta}) &= v^\alpha v^\beta \left( \frac{d\tau}{dt} \right)^2 (T^{tt}) = v^\alpha v^\beta (\varepsilon), \\ \text{wobei gesetzt wurde} \quad T^{tt} &= \varepsilon v^t v^t. \end{aligned} \right\} \quad (46) D$$

Das letztere kann durch Übergang zum Ruhssystem aus (8) gefolgert werden, bei allgemeineren Ansätzen für  $T_\beta^\alpha$  aber ist es als *bloße Definition von  $\varepsilon$*  anzusehen. Eine physikalische Aussage ist darin nicht enthalten, denn wir werden erst später finden, wie sich das so erklärte  $(\varepsilon)$  im Laufe der Bewegung ändert.

Wir setzen nun voraus, daß sich ebenso wie die  $v^\alpha$  auch die Funktionen  $\Gamma_{\nu\mu}^\alpha$  und  $\sigma^\alpha$  sowie  $F_{\alpha\beta}$  des äußeren Feldes innerhalb jedes Querschnittes  $\int d\vec{x}$  der „Welttröhre“ nicht merklich ändern und daß die „Eigenfelder“ des Probekörpers keinen Einfluß auf die Bewegung haben (keine Strahlungseffekte). Dann lautet (42) mit (41)<sup>II</sup> und (46):

$$\frac{d}{d\tau} (\varepsilon v^\alpha) + \Gamma_{\nu\mu}^\alpha v^\nu v^\mu (\varepsilon) + \frac{1}{2} \sigma^{|\alpha} (b) + F^{\nu\alpha} v_\nu (\varrho) = 0, \quad (47) D$$

wobei wir  $j^\alpha$  als *Konvektionsstrom* angesetzt haben mit  $\varrho$  als Ruhdichte der Ladung:  $j^\alpha = \varrho v^\alpha$ .

Daß wir in (47) statt  $b_{\text{mat}}$  wieder  $b$  geschrieben haben, geschah aus folgendem Grunde: Den Beitrag  $\frac{1}{2}(1+c)F_{\nu\mu}F^{\nu\mu}$  des MAXWELL-Feldes zu  $b$  haben wir zwar in (7) getrennt vom übrigen  $b_{\text{mat}}$  behandelt [er lieferte daher in (40) nur zum letzten Gliede einen Beitrag], wegen unserer durchgehend makroskopischen Betrachtungsweise konnte diese Abspaltung aber nur für den makroskopischen Anteil von  $F_{\nu\mu}$  erfolgen. Die hier nicht beachteten, weil viel zu stark veränderlichen Felder (hauptsächlich elektrostatische), die im Inneren des Probekörpers die chemische Bindung bewirken, liefern also bei  $1+c \neq 0$  auch einen Beitrag zu dem, was in (7) bis (41) mit  $b_{\text{mat}}$  bezeichnet ist, obwohl dessen Hauptanteil vermutlich von den Kernkräften herrühren wird.

Schreiben wir zur Abkürzung

$$dg/d\tau = g_{|\nu} v^\nu \stackrel{\text{def}}{=} \dot{g} \quad (48)$$

sowie

$$(b) \stackrel{\text{def}}{=} \gamma(\varepsilon) \quad \text{und} \quad (\varrho) \stackrel{\text{def}}{=} k(\varepsilon) \quad (49)$$

[das  $\gamma$  aus 9(34) war das  $(-\frac{1}{2})$ -fache des jetzigen], dann lautet (47):

$$v^\alpha(\varepsilon)^\bullet + (v^\alpha_{|\nu} v^\nu + \frac{1}{2}\gamma\sigma^{\alpha} + kF^{\nu\alpha}v_\nu)(\varepsilon) = 0, \quad (50)$$

denn mit (48) ist

$$v^\alpha_{|\nu} v^\nu = \dot{v}^\alpha + \Gamma^\alpha_{\nu\mu} v^\nu v^\mu. \quad (51)$$

Wegen (45) und (48) liefert (50):

$$(\varepsilon)^\bullet = \frac{1}{2}\gamma\dot{\sigma}(\varepsilon),$$

wobei  $v^\alpha, v_\alpha = \frac{1}{2}(v^\alpha v_\alpha)_{,\nu} = 0$  und die Antisymmetrie des MAXWELL-Feldes benutzt wurden; daher lautet (50) schließlich:

$$\boxed{v^\alpha_{|\nu} v^\nu + \frac{1}{2}\gamma(\sigma^{\alpha} + \dot{\sigma}v^\alpha) = kF^{\alpha\nu}v_\nu}. \quad (52)$$

Es sei hervorgehoben, daß obige Herleitung der Bewegungsgleichung nur für einen Körper gelten soll, der wirklich groß genug ist für *makroskopische* Beschreibung. Andererseits muß er verschwindend klein sein gegen den felderzeugenden Zentralkörper, denn wir hatten ja den Einfluß seines eigenen Gravitations- und MAXWELL-Feldes ganz vernachlässigt. Daher gilt (52) in guter Näherung für einen Planeten im Felde der Sonne oder einen irdischen Gegenstand im Felde der Erde, beansprucht jedoch keine Richtigkeit für ein Elementarteilchen oder für die Komponenten eines Doppelsternes. Beim ersteren besteht noch längst keine Klarheit darüber, ob man es bei Herleitung einer Bewegungsgleichung als Singularität des Feldes nach INFELD und SCHILD [5] oder wie LUDWIG [12] S. 80 als „Wellenpaket“ behandeln soll; das ausgesprochene Zweikörperproblem (Doppelstern) aber würde sehr umständliche Näherungsrechnungen [15] erfordern. Die oben angewandte Methode geht schon auf WEYL und EDDINGTON [16] zurück, von PAPAPETROU [14] wurde sie auf einen nicht kugelsymmetrischen Probekörper erweitert.

Unser Ergebnis (52) unterscheidet sich von der Gleichung  $v^\alpha_{|\nu} v^\nu = 0$  einer geodätischen Linie nicht nur durch die bekannte LORENTZ-Kraft

$kF^{\alpha\nu}v_\nu$  mit der spezifischen Ladung  $k$ , vielmehr erfährt auch ein elektrisch neutraler Probekörper ( $k=0$ ) eine *Zusatzkraft*. Wegen (45) und (48) ist diese *orthogonal zur Vierergeschwindigkeit*  $v^\alpha$ , ebenso wie die beiden anderen Glieder von (52). Ihr Faktor  $\gamma$  ist nach (49) eine *Materialgröße* von derselben Art wie die spezifische Ladung  $k$ , so daß hiermit sogar das GALILEISCHE Fallgesetz außer Kraft gesetzt ist: In einem Felde mit veränderlicher Gravitationszahl  $\kappa=e^\sigma$  könnte die Gleichheit von schwerer und träger Masse aufgehoben sein. In einer folgenden Arbeit soll untersucht werden, wie sich dies auswirken müßte auf die Experimente von EÖTVÖS [3]; daraus werden wir dann folgern müssen, daß in (52) das Zusatzglied mit  $\gamma$  entweder wegen seiner Kleinheit völlig bedeutungslos oder doch vom Material des Probekörpers unabhängig sein muß.

Eine Abhängigkeit von der Wahl der Feldgleichungen zeigt (52) formal nur darin, daß  $\gamma$  und  $k$  nach (49) und (39) den Parameter  $c$  enthalten (s jedoch nicht), tatsächlich werden aber die äußeren Felder  $\Gamma_{\nu\mu}^\alpha$  und  $\sigma^\alpha$  wesentlich von  $c$  und  $s$  abhängen. Analog dazu, daß die LORENTZ-Kraft nur in einem MAXWELL-Felde  $F_{\alpha\beta}\neq 0$  wirksam ist, tritt die neuartige Zusatzkraft nur bei veränderlicher Gravitationszahl  $\kappa=e^\sigma$  auf ( $\sigma_\nu\neq 0$ ). Sie verschwindet auch dann, wenn  $b=0$  ist; unter dieser von JORDAN [7] durchwegs angenommenen *Hypothese* ist daher auch seine Annahme einer unveränderten Bewegungsgleichung berechtigt.

### 5. Das KEPLER-Problem

Hier betrachten wir die Metrik (23) innerhalb der Ebene  $\vartheta=\frac{1}{2}\pi$ :

$$ds^2 = e^{\lambda(r)} dr^2 + r^2 d\varphi^2 - e^{\nu(r)} dt^2 \quad (53)$$

und verwenden die Bewegungsgleichung (52) mit (51) und  $k=0$ , also für einen elektrisch neutralen, makroskopischen Probekörper:

$$\dot{v}^\alpha + \Gamma_{\nu\mu}^\alpha v^\nu v^\mu + \frac{1}{2}\gamma(\dot{\sigma} v^\alpha + \sigma'^\alpha) = 0. \quad (54)$$

Für (53) lauten zwei Komponenten von (54):

$$\dot{v}^\varphi + (2r^{-1} + \frac{1}{2}\gamma\sigma') v^\varphi v^r = 0, \quad \dot{v}^t + (v' + \frac{1}{2}\gamma\sigma') v^t v^r = 0, \quad (55)$$

wobei wir beachtet haben, daß ebenso wie  $\lambda$  und  $\nu$  auch  $\sigma$  nur von  $r$  abhängt:

$$\sigma_{|\varphi} = \sigma_{|t} = 0, \quad \dot{\sigma} = \frac{d\sigma}{dr} \frac{dr}{d\tau} = \sigma' v^r.$$

Nach (29) aber gilt im HECKMANNSchen Felde stets

$$\sigma' = \kappa^{-1} \kappa' = \beta v' \quad \text{mit} \quad \beta = \text{const},$$

für (55) können wir daher schreiben:

$$dv^\varphi + v^\varphi (2r^{-1} + \frac{1}{2}\gamma\beta v') dr = 0, \quad dv^t + v^t (1 + \frac{1}{2}\gamma\beta) v' dr = 0,$$

also

$$r^2 v^v = D e^{-\frac{1}{2} \gamma \beta \cdot v}, \quad v' = E e^{-(1 + \frac{1}{2} \gamma \beta) v} \quad \text{mit } D, E = \text{const}, \quad (56)$$

wobei wir nur außer acht gelassen haben, daß sich auch der Materialfaktor  $\gamma$  des Probekörpers längs seiner Bahn ein wenig ändern könnte.

Durch (56) und (45) geht (53) über in

$$e^\lambda \dot{r}^2 + (D^2 r^{-2} - E^2 e^{-v}) e^{-\gamma \beta \cdot v} + 1 = 0$$

oder

$$e^\lambda \left( \frac{D}{r^2} \frac{dr}{d\varphi} \right)^2 + \left( \frac{D}{r} \right)^2 - E^2 e^{-v} + e^{\gamma \beta \cdot v} = 0;$$

und setzt man wie üblich

$$u \stackrel{\text{def}}{=} r^{-1}, \quad u' \stackrel{\text{def}}{=} du/d\varphi,$$

so wird

$$u'^2 e^\lambda + u^2 + (e^{\gamma \beta \cdot v} - E^2 e^{-v}) D^{-2} = 0. \quad (57)$$

Schreiben wir nun

$$e^{-\lambda} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n u^n, \quad e^{-\lambda-v} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n u^n, \quad e^{\gamma \beta \cdot v} = \sum_{n=0}^{\infty} k_n u^n,$$

so liefern (24) und (25):

$$a_0 = b_0 = k_0 = 1,$$

$$a_1 = -2(1 + 2c\beta)m, \quad b_1 = -4c\beta m, \quad k_1 = a_1 - 2\gamma\beta m, \quad (58)D$$

$$a_2 = 2(s\beta - c)\beta m^2, \quad b_2 = 2(s\beta - 3c)\beta m^2,$$

$$k_2 = 2[\gamma(1 + \gamma\beta + 2c\beta) + s\beta - c]\beta m^2,$$

und (57) lautet näherungsweise:

$$u'^2 - 2Gu + (1 + 2H)u^2 + a_1 u^3 = (E^2 - 1)D^{-2} \quad (59)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} G &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}(b_1 E^2 - k_1) D^{-2} = [1 + \gamma\beta + 2c\beta(1 - E^2)] m D^{-2}, \\ H &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2}(k_2 - b_2 E^2) D^{-2} = [\gamma(1 + \gamma\beta + 2c\beta) + c(3E^2 - 1) + s\beta(1 - E^2)] \beta m^2 D^{-2}. \end{aligned} \right\} \quad (60)D$$

Für die bei der *Planetenbewegung* in Frage kommenden Werte von  $r$  werden wir später finden

$$r \gg D \quad \text{und} \quad Gr \approx 1, \quad (61)$$

nach (60) ist daher

$$D^2 \approx mr, \quad \text{also} \quad H \approx mr^{-1} \ll 1. \quad (62)$$

In (59) liefern demnach  $Gu$  und  $u^2$  die „Hauptglieder“ von der Größenordnung  $r^{-2}$ , die *Periheldrehung* wird den Gliedern  $Hu^2$  und  $a_1 u^3$  der Ordnung  $mr^{-3}$  zu verdanken sein, und *vernachlässigt* haben wir Glieder mit  $m^2 u^4$  und  $(mu)^3 D^{-2}$ , die von der Ordnung  $m^2 r^{-4}$  wären. Weil die ganze linke Seite von (59) also höchstens die Größenordnung  $r^{-2}$  hat, ist  $E^2 - 1$  von der Ordnung  $D^2 r^{-2} \approx mr^{-1}$ ; daher dürfen wir in (60) einfach  $E^2 = 1$  setzen:

$$G = (1 + \gamma\beta) m D^{-2}, \quad H = (\gamma + 2c) \beta m \cdot G. \quad (63)D$$

Durch Ableitung nach  $\varphi$  liefert (59):

$$u'' - G + (1 + 2H)u + \frac{3}{2} a_1 u^2 = 0,$$

setzen wir also:

$$u = G + w \quad \text{und} \quad N \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{2}{3} a_1 G = 3(1 + 2c\beta) m \cdot G \quad (64) D$$

[letzteres aus (58) entnommen], dann folgt

$$w'' + (1 + 2H - 2N)w + (2H - N)G + \frac{2}{3} a_1 w^2 = 0. \quad (65)$$

Da wir später finden werden

$$|w| \ll G, \quad (66)$$

ist von (65) das Glied mit  $w^2$  klein gegen das konstante und das in  $w$  lineare. Vernachlässigen wir es und setzen

$$(1 + 2H - 2N)w + (2H - N)G = (1 - N)G \cdot \gamma,$$

also

$$u = \frac{1 + \gamma}{p} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{p} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1 - N}{1 + 2H - 2N} G,$$

so geht (65) über in  $y'' + (1 + 2H - 2N)y = 0$ , bei Weglassung höherer Glieder in  $H$  und  $N$  wird also

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} r &= p(1 + \gamma)^{-1} \quad \text{mit} \quad p = (1 + 2H - N)G^{-1} \\ y'' + \omega^2 y &= 0 \quad \text{mit} \quad \omega \stackrel{\text{def}}{=} 1 + H - N. \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

Schreiben wir die Lösung von (67):

$$y = \varepsilon \cos(\omega \varphi - \lambda_0) \quad \text{mit} \quad \varepsilon, \lambda_0 = \text{const},$$

so erhalten wir:

$$r = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos(\varphi - \lambda)} \quad \text{mit} \quad \lambda = \lambda_0 + (N - H)\varphi, \quad (68)$$

also eine KEPLER-Ellipse mit  $p$  als Halbparameter und der numerischen Exzentrizität  $\varepsilon$ . Für diese gilt bei den fast kreisförmigen Planetenbahnen:

$$0 < \varepsilon \ll 1, \quad (69)$$

und beachten wir

$$|w| : G = |uG^{-1} - 1| \approx |\gamma^{-1}p - 1| < \varepsilon,$$

so sind hiermit (66) und (61)<sup>II</sup> gerechtfertigt.

Auch bei vorstehenden Rechnungen wurde der Gedankengang von HECKMANN [4] übernommen, und nach der Entwicklung (59) bestand der Unterschied nur noch in den neuartigen Werten der Konstanten.

Für die Umlaufzeit  $T$  des Planeten erhalten wir aus (56) wegen  $E \approx 1$ :

$$r^2 d\varphi/dt = r^2 v\varphi/v^t \approx D e^{\varphi}, \quad T = D^{-1} \int_0^{2\pi} r^2 e^{-\varphi} d\varphi,$$

also

$$T = 2\pi \sqrt{a^3 p} D^{-1} \quad \text{mit} \quad a = p(1 - \varepsilon^2)^{-1}, \quad (70)$$

wobei wir  $m$  gegen  $r$  vernachlässigt und die kleine Halbachse  $b$  der Ellipse durch  $p$  und die große Halbachse  $a$  ausgedrückt haben:  $b = \sqrt{ap}$ .



Nach (70) mit (69) verhält sich die Größenordnung von  $D$  zum mittleren Bahnradius  $a$  des Planeten wie dieser (in Lichteinheiten) zur Umlaufzeit:

$$D:a \approx a:T,$$

bei der Erde ist aber  $a:T \approx 8 \text{ Minuten} : 1 \text{ Jahr}$ , beim Merkur  $a:T \approx 3 \text{ Minuten} : \frac{1}{4} \text{ Jahr}$ , daher ist (61)<sup>I</sup> stets sehr gut erfüllt:

Aus (63)<sup>I</sup> und (67)<sup>II</sup> erhalten wir bis auf höhere Glieder in  $ma^{-1}$ :

$$D^2 = m(1 + \gamma\beta)p, \text{ nach (70) also: } m(1 + \gamma\beta) \cdot T^2 = (2\pi)^2 \cdot a^3. \quad (71)$$

Hiernach könnte es eine geringe Abweichung vom 3. KEPLERSchen Gesetz geben (zusätzlich zu dem hier gar nicht betrachteten Einfluß einer Mitbewegung der Sonne), denn von den Konstanten sind nur  $m$  und  $\beta$  durch die Sonne bestimmt, der Materialfaktor  $\gamma$  des „Probekörpers“ aber könnte bei jedem Planeten ein anderer sein.

## 6. Die Periheldrehung

Die aus (68) ersichtliche Zunahme der *Perihellänge*  $\lambda$  mit wachsendem Umlaufswinkel  $\varphi$  beträgt mit (64)<sup>II</sup> und (63):

$$d\lambda/d\varphi = N - H = (3 + 4c\beta - \gamma\beta)m \cdot G = (3 + 4c\beta - \gamma\beta)(1 + \gamma\beta)m^2 D^{-2};$$

nach (71) und (70)<sup>II</sup> ist aber

$$\left(\frac{D}{m}\right)^2 = \frac{1 + \gamma\beta}{m} p = (1 + \gamma\beta)^2 \left(\frac{T}{2\pi a}\right)^2 (1 - \varepsilon^2)$$

mit

$T = \text{Umlaufzeit,}$

$a = \text{große Halbachse}$

und

$\varepsilon = \text{numerische Exzentrizität der Planetenbahn,}$

daher wird

$$\boxed{\frac{d\lambda}{d\varphi} = \left(1 + \frac{4}{3} \frac{c - \gamma}{1 + \gamma\beta} \beta\right) P} \quad (72) D$$

mit der Abkürzung

$$P = \frac{3}{1 - \varepsilon^2} \left(\frac{2\pi a}{T}\right)^2. \quad (73)$$

Der EINSTEINSche Wert der Periheldrehung  $d\lambda/d\varphi$  ist bekanntlich durch (73) gegeben, er stimmt beim *Merkur* hervorragend überein mit der Erfahrung. Obwohl in den Beobachtungen die schon von der NEWTONschen Theorie erkläraren Beiträge zur Periheldrehung (von den anderen Planeten und sogar von der äußerst geringen Abplattung der Sonne herührend) den *relativistischen Effekt* (73) bei weitem überwiegen, ist auch der letztere sichergestellt. Nach CLEMENCE [I] soll hierbei der wahrscheinliche *Fehler erstaunlich gering* sein, nämlich nur 2%; deshalb

werden wir auch von jeder „erweiterten“ Gravitationstheorie verlangen müssen, daß sie bis auf höchstens 2% die Periheldrehung (73) liefere:

$$|1 - P^{-1} d\lambda/d\varphi| < \frac{1}{50}. \quad (74)$$

Von den beiden *Parametern*  $c$  und  $s$  des Ansatzes (1) tritt der letztere in (72) gar nicht explizit auf, in  $\beta$  ist er nach (38) aber doch enthalten. Bei Fortlassung der Glieder mit  $\gamma$ , was der Annahme einer geodätischen Bewegung entspricht, ergibt sich natürlich wieder unsere frühere Formel 9(24); die richtige (72) ist ein wenig komplizierter. Um den darin explizit auftretenden Parameter  $\gamma$  des *Probekörpers* (Planeten) von dem in  $\beta$  enthaltenen des *Zentralkörpers* (der Sonne) zu unterscheiden, schreiben wir beim letzteren statt (49)<sup>1</sup>:

$$\left. \begin{aligned} (b) &\stackrel{\text{def}}{=} \Gamma(\varepsilon); \\ \text{dann liefert (38) für } p \ll \varepsilon: & \end{aligned} \right\} \quad (75) D$$

$$\beta = \frac{\Gamma - c}{2(s + 2c^2) - c\Gamma}.$$

In unserem Falle (F) mit (16) ergibt (72) mit (75):

$$P^{-1} d\lambda/d\varphi = 1 - \frac{1}{3}(1 + \gamma\beta)^{-1} \gamma\Gamma \approx 1 - \frac{1}{3} \gamma\Gamma \quad (76) F$$

(letzteres für  $\gamma$  und  $\Gamma$  von kleinem Betrage). Nehmen wir an, daß der räumliche Mittelwert von  $b$  im Planeten dasselbe Vorzeichen hat wie in der Sonne, so ist  $\gamma\Gamma > 0$  und daher die *Periheldrehung* (76) *etwas kleiner* als nach EINSTEIN; hierbei liefert (74) die Bedingung

$$|\gamma\Gamma| < \frac{3}{2} \cdot 10^{-2} = 0,015. \quad (77) F$$

Dies ist erstmalig ein Erfahrungshinweis darauf, daß im Falle (F) die neuartige Funktion  $b$  von *kleinerer Größenordnung* sein muß als die Dichte  $\varepsilon$  (mindestens im räumlichen Mittel über einen materiellen Körper).

Im JORDANSchen Falle (B) gilt nach (13):

$$c = 1, \quad \zeta = -s \gg 1,$$

daher liefert (72) mit (75) für kleines  $|\gamma|$  und  $|\Gamma|$  dort:

$$d\lambda/d\varphi \approx (1 + \frac{2}{3}\zeta^{-1}) P. \quad (78) B$$

Diese Periheldrehung nach JORDAN [7] ist ein wenig *größer* als nach EINSTEIN und hängt in erster Näherung gar nicht von  $b$ , sondern nur von dem grundlegenden Parameter  $\zeta$  ab. Für diesen liefert (74) beim Vergleich mit (78) die Bedingung  $\zeta > 33$ ; andererseits muß aber  $\zeta$  möglichst klein sein, weil sonst in der JORDANSchen Kosmologie der heutige Weltradius unzulässig klein wird; deshalb kommt JORDAN [7] S. 183 zur Annahme

$$\zeta = -s \approx 30. \quad (79) B$$

Hiergegen ist vor allem einzuwenden, daß dies immer noch keine eindeutige Festlegung des Parameters  $s$  ist; abgesehen davon war auch  $c=1$  nur eine Annahme ohne tiefere Begründung. Außerdem widerspricht (79) dem Prinzip von DIRAC [2], von dem die Begründung der erweiterten Gravitationstheorie durch JORDAN [6] historisch ihren Ausgang nahm. Denn im Grunde besagt jenes Prinzip, daß alle Konstanten in den Grundlagen einer Theorie von der Größenordnung Eins sein sollen.

Schließlich wollen wir fragen, unter welchen Bedingungen die Periheldrehung (72) mit der EINSTEINSCHEN (73) streng übereinstimmt. Notwendig und hinreichend hierfür ist  $(c-\gamma)\beta=0$ , und dies ist nach (49)<sup>I</sup> und (75) erfüllt, wenn entweder für den Probekörper oder den Zentralkörper (stets unter der Nebenbedingung  $2s+3c^2\neq 0$ ) oder für beide gilt:

$$(b) = c(\varepsilon). \quad (80)$$

In diesem und nur in diesem Falle ist nach (24) und (25) die HECKMANNsche Lösung sogar identisch mit der SCHWARZSCHILDschen:

$$e^\nu = e^{-\lambda} = 1 - 2m r^{-1}, \quad \kappa = \kappa_\infty = \text{const.} \quad (81)$$

Die Beziehung (80) zwischen den feldbestimmenden Raumintegralen könnte man ansehen als Folgerung der etwas strengeren *Hypothese*:

$$b + cT = 0 \quad (\text{wiederum mit } 2s + 3c^2 \neq 0); \quad (82)$$

denn aus (7) mit (8) folgt  $T = 3p - \varepsilon$ , und daher geht (82) bei Vernachlässigung des Druckes  $p$  und nach der in (39) definierten Integration in (80) über. Die Beziehung (82) zwischen den Materiefunktionen  $b$  und  $T$  hätte nach (3) zur Folge:

$$\sigma^{| \nu}_{|| \nu} + c \sigma^{| \nu}_{\sigma \nu} = 0 \quad \text{für} \quad \sigma = \ln \kappa, \quad (83)$$

also eine homogene Gleichung für die Gravitationszahl  $\kappa$ .

## 7. Ein allgemeiner Satz über statische Lösungen

Wir behaupten nun, daß die aus (80) gefolgerte Übereinstimmung der HECKMANNschen Lösung mit der SCHWARZSCHILDschen (81) nur ein Sonderfall des folgenden allgemeinen Satzes ist: „*Alle statischen Lösungen der erweiterten Feldgleichungen (3), bei denen im Unendlichen  $\kappa = \text{const}$  wird, sind identisch mit den Lösungen der EINSTEINSCHEN:*

$$R^\alpha_\beta + \kappa(T^\alpha_\beta - \tfrac{1}{2} T \delta^\alpha_\beta) = 0 \quad \text{mit} \quad \kappa \equiv \text{const}, \quad (84)$$

*falls die Materiefunktionen nach (82) durch  $b = -cT$  verknüpft sind.*“

Zum Beweise verwenden wir den folgenden, von LICHNEROWICZ [11] S. 135 oben gefundenen Satz: „In einem RIEMANNschen Raume sei eine

zweimal stetig differenzierbare Funktion  $\sigma$  gegeben. Diese erfülle überall die Gleichung  $L\sigma=0$  mit einem *elliptischen* Differentialoperator  $L$  und gehe im Unendlichen gleichmäßig gegen eine Konstante. *Dann ist  $\sigma$  überall konstant.*“ Im statischen Falle ist nun (83) tatsächlich eine elliptische Differentialgleichung, sie hat also unter den gemachten Voraussetzungen nur Lösungen mit  $\sigma_{,\nu} \equiv 0$ , wodurch sich (3) zu (84) vereinfacht.

Erfüllt ist die Voraussetzung (82) des Satzes (84) unter anderem dann, wenn man den LUDWIGSchen Ansatz  $c = -1$  von (21) und außerdem die LUDWIGSche *Hypothese* (11), oder aber den Vorschlag  $c = 0$  des Verfassers [8] zugleich mit der *Hypothese*  $b = 0$  gelten läßt. Die Gleichwertigkeit von (82) mit der Hypothese (11) einer verschwindenden Spur des *fünfdimensionalen Materietensors* besteht allerdings nur im Falle  $c = -1$  von LUDWIG [13].

Andererseits ist (82) *notwendig*, wenn man die erweiterte Gravitationstheorie in *einfacher Weise* in Einklang mit der Erfahrung bringen will; dies gelingt also unter der Annahme  $c = 0$  nur mit  $b = 0$ , im Falle  $c = -1$  nur mit  $b = T$ , und umgekehrt führt die frühere Hypothese  $b = 0$  zur Parameterwahl  $c = 0$ , die neuere  $b = T$  aber zu  $c = -1$ . Hierbei sollte der Zusatz „in einfacher Weise“ besagen, daß folgende Möglichkeiten nicht in Betracht gezogen sind: 1. könnte die Periheldrehung (72) mit der Erfahrung übereinstimmen, auch wenn sie *nicht streng*, sondern nur bis auf 2% gleich der EINSTEINSchen (73) ist, 2. könnte (80) als Beziehung zwischen zwei *Integralen* [nach (39) definiert] auch dann gelten, wenn die Beziehung (82) zwischen den zugehörigen *Ortsfunktionen* nicht überall richtig ist, 3. brauchte (80) nur für die Sonne *oder* den Planeten, *nicht für beide* zu gelten.

## 8. Zusammenfassung

Um in der *erweiterten Gravitationstheorie* von JORDAN [7] und LUDWIG [12] zur Entscheidung für eine bestimmte Form der Feldgleichungen (3) zu gelangen, muß man vor allem verlangen, daß sich die *Periheldrehung* in genügender Übereinstimmung mit der von den Beobachtungen [1] geforderten EINSTEIN-Formel (73) ergibt. Will man außerdem das *Größenordnungsprinzip* von DIRAC [2] in möglichst scharfer Form erfüllen, dann kommt wegen (79) die JORDANSche Parameter-Wahl (B) nicht in Frage. Im übrigen aber hängt — im Gegensatz zur früheren Ansicht des Verfassers in [8] bis [10] — die Frage nach den besten Feldgleichungen vom Verhalten des neuartigen, bei (6) nur formal definierten *Materie-Skalars*  $b$  ab.

Nimmt man wie JORDAN [6] S. 165 und LUDWIG [12] S. 76 an, daß  $b$  in der heutigen Weltepoche bedeutungslos sei gegen die absolut größte

Komponente  $T_i^t \approx T$  des vierdimensionalen Energietensors, so bleiben die Parameter (16) des in [8] vertretenen Falles (F) zu bevorzugen:

$$\boxed{\text{falls heute } |b| \ll |T|, \text{ dann } c = 0, \quad s = \frac{1}{2}}. \quad (85) F$$

Nimmt man dagegen gemäß (11) an, daß die *Spur des fünfdimensionalen Materietensors* (10) *verschwinde*, so müssen wir die Parameter (21) des Falles (Q) von LUDWIG [13] als richtig ansehen:

$$\boxed{\text{falls heute } b = T, \text{ dann } c = -1, \quad s = \frac{3}{2}}. \quad (86) Q$$

Ob wenigstens eine dieser *Hypothesen* richtig ist und welche, wird nur die Entwicklung einer Theorie der *Materiefelder bei veränderlicher Gravitationszahl*  $\kappa$  lehren können. Die hierzu von LUDWIG [12] S. 71 bis 93 versuchten Ansätze sind leider noch nirgends weiter verfolgt worden; hier aber haben wir erkannt, daß ohne deren Klärung die erweiterte Gravitationstheorie *sogar makroskopisch unfertig* bleiben muß, weil sogar die *Wahl ihrer Feldgleichungen* entscheidend davon abhängt.

Diese Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Professor LUDWIG, dem ich hierfür und für sein ständiges Interesse herzlich danken möchte. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Ermöglichung meiner Arbeit auf diesem Gebiet.

### Literatur

- [1] CLEMENCE, G. M.: Rev. Mod. Phys. **19**, 361 (1947). — [2] DIRAC, P. A. M.: Nature, Lond. **139**, 323 (1937). — [3] EÖTVÖS, R. V., D. PEKÁR u. E. FEKETE: Ann. Physik **68**, 11 (1922). — [4] HECKMANN, O., P. JORDAN u. W. FRICKE: Z. Astrophys. **28**, 113 (1951). — [5] INFELD, L., and A. SCHILD: Rev. Mod. Phys. **21**, 408 (1949). — [6] JORDAN, P.: Die Herkunft der Sterne. Stuttgart 1947. — [7] JORDAN, P.: Schwerkraft und Weltall, 2. Aufl. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1955. — [8] JUST, K.: Z. Physik **139**, 498 (1954); **140**, 485 (1955). — [9] JUST: Z. Physik **140**, 524 (1955). — [10] JUST: Z. Physik **140**, 648; **141**, 592; **142**, 493 (1955). — [11] LICHNEROWICZ, A.: Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme. Paris: Masson & Cie. 1955. — [12] LUDWIG, G.: Fortschritte der projektiven Relativitätstheorie. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1951. — [13] LUDWIG, G., u. K. JUST: Z. Physik **143**, 472 (1955). — [14] PAPAPETROU, A.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **209**, 248 (1951). — [15] SCHEIDEGGER, A.: Rev. Mod. Phys. **25**, 451 (1953). — BERTOTTI, B.: Nuovo Cim. **12**, 226 (1954). — [16] WEYL, H.: Raum, Zeit, Materie, 5. Aufl., § 38. Berlin: Springer 1923. — EDDINGTON, A. S.: Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung, § 56. Berlin: Springer 1925. — [17] WHEELER, J. A.: Phys. Rev. **97**, 511 (1955).



Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität München

## Zum RAMAN-Spektrum von Naphthalin

Von

JOSEF BRANDMÜLLER und ERICH SCHMID

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. November 1955)

In letzter Zeit wurde das Naphthalin von mehreren Autoren [3], [4], [7], [14] mit [20], [23], [24], [30] und [33] erneut spektroskopisch untersucht. Es war zu klären, ob allen gefundenen Linien Schwingungsfrequenzen des Naphthalins entsprechen oder ob sie zu Verunreinigungen der Probe oder Erregung durch Nachbarlinien der eingestrahlten Erregerfrequenz gehören. Es wurden Aufnahmen mit zwei verschiedenen Erregerfrequenzen, verschiedenen Belichtungszeiten und verschiedenen Naphthalinproben miteinander verglichen. Verschiedene Zuordnungsversuche werden erörtert und die Frequenzen und Normalkoordinaten der fünf totalsymmetrischen Kohlenstoff-Gerüstschwingungen modellmäßig berechnet.

### A. Apparative Anordnung

Es wurde die in [3] beschriebene Anordnung benutzt. Kleine Änderungen wurden dort vorgenommen, wo eine Steigerung der Qualität der Aufnahmen, allerdings auf Kosten der Belichtungszeit, zu erwarten war. Neben Hg 4358 wurde auch Hg 4047 zur Erregung verwendet. Die maximale Durchlässigkeit der Interferenzfilter beträgt 44%, ihre Halbwertsbreite 8 m $\mu$  und ihre Reflexion im Minimum 8%. Um ein möglichst klares, untergrundfreies Spektrum zu erhalten, wurden zum Unterschied von früher auch einige Aufnahmen gemacht, bei denen das Streulicht an zwei Interferenzfilter reflektiert wurde. Außer den in [3] genannten Ursachen für den kontinuierlichen Untergrund kommen noch Verunreinigungen des Kristallpulvers in Betracht, insbesondere solche, die fluoreszieren. Käufliches Naphthalin pro analysi enthält nach WOLF und DEUTSCH [34] einige Zehntel Promille Anthracen.

Drei verschiedene Naphthalinproben wurden untersucht: 1. das früher verwendete käufliche Naphthalin pro analysi, 2. ein zweimal sublimiertes und einmal durch Zonenschmelzen gereinigtes (WOLF\* und DEUTSCH [34]), 3. ein durch Umkristallisation in Alkohol, Destillation über Natrium, Sublimation und Zonenschmelzen gereinigtes Naphthalin (LUTHER\*). Der Reinheitsgrad der beiden letzten Proben dürfte die

\* Den Herren Professor LUTHER (Institut für Chemische Technologie, Technische Hochschule Braunschweig) und Dr. WOLF (Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule München) danken wir herzlich für die Überlassung der Proben.

gestellten Anforderungen weit übersteigen. Zwischen den Spektren der drei Proben war in der Zahl der Linien kein Unterschied zu erkennen. Bei den Aufnahmen mit der ersten Probe war der kontinuierliche Untergrund stärker. Die Belichtungszeiten waren im allgemeinen wesentlich länger als die früher angegebenen. Denn 1. wurden durchwegs zwei Primärfilter verwendet und 2. sollte die Existenz gerade der schwächsten Linien geklärt werden, was Überbelichtungen notwendig machte. Es wurde zwischen 4 und 50 Std belichtet. Eine längere Belichtungszeit war wegen der Untergrundschwärzung nicht mehr sinnvoll; bei langen Belichtungszeiten werden die Spektrallinien durch Temperaturschwankungen\* merklich unscharf.

*Hg 4047 als Erregerlinie* hat im S 700-Brenner etwa die halbe Intensität wie 4358. Weil die Intensität der RAMAN-Streuung in erster Näherung der 4. Potenz der Erregerfrequenz proportional ist, verhält sich die Intensität der RAMAN-Linien nur wie 0,7:1. Ein Vorteil bei 4047-Aufnahmen gegenüber 4358-Aufnahmen ist die größere Dispersion der Prismenspektrographen im violetten Gebiet. Das RAMAN-Spektrum überschneidet sich weniger mit dem Lichthof. Es genügte bei diesen Aufnahmen ein Filter in Reflexion. Es wurden Perutz-Braunsiegelplatten und Atofin-Superfeinkornentwickler verwendet.

Bei *Aufnahmen mit Hg 4358 als Erregerlinie* wurde das Streulicht an zwei Interferenzfilter reflektiert, wodurch die Belichtungszeit etwa verdoppelt wird. Da eine neue Emulsion der Perutz-Platten ( $16/10^\circ$  Din) wegen flacherer Gradation für RAMAN-Aufnahmen ungeeignet war, wurden Silbereosinplatten ( $12/10^\circ$  Din) verwendet, die eine etwa doppelte Belichtungszeit erforderten; Feinkornentwicklung war nicht notwendig, sie wurden mit Metol-Hydrochinon entwickelt. Die Belichtungszeiten betrugen zwischen 2 und 36 Std.

Die Auswertung der Platten geschah mit dem Spektrenauswerter der Fa. C. A. Steinheil Söhne [28]. Zur Wellenlängenbestimmung wurden die Tafeln des Eisenbogenspektrums von GATTERER und JUNKES [6] und zur Umrechnung in Wellenzahlen die Tabellen von OPLER [22] benutzt.

## B. Meßergebnisse

Fig. 1 zeigt das von 4047 erregte RAMAN-Spektrum des dritten Naphthalinpräparates nach 50 Std Belichtungszeit. In der Tabelle 1 sind unsere neuen Messungen (Spalte I und II) den früher angegebenen (Spalte III) und dem von KOHLRAUSCH [11] aus der kritischen Durchsicht einer Reihe von Arbeiten abgeleiteten RAMAN-Spektrum (Spalte IV) gegenübergestellt. Die in Klammern beigefügten Intensitätswerte von

\* Die Firma C. A. Steinheil Söhne gibt an, daß bei  $1^\circ$  Temperaturschwankung die Linien auf der Platte um 0,2 bis 0,4 Å, also um etwa 1 bis  $2\text{ cm}^{-1}$  wandern.

0 bis 20 sind visuell geschätzt. Spalte I enthält die Linien von zwei 4047-Aufnahmen und Spalte II die von zwei 4358-Aufnahmen. Wegen der schwächeren effektiven Belichtung der letzteren gegenüber den 4047-Aufnahmen fehlen in Spalte II einige Linien. Die Genauigkeit der Wellenzahlen ist etwa  $5\text{ cm}^{-1}$ , bei sehr schwachen Linien etwas kleiner.

Im einzelnen ist zur Tabelle 1 folgendes zu bemerken (die Abkürzungen bedeuten  $e = 4358,4\text{ Å}$ ,  $f = 4347,6\text{ Å}$ ,  $g = 4339,2\text{ Å}$ ,  $h = 4046,6\text{ Å}$  und  $i = 4077,8\text{ Å}$ ):

Zu Nr. 1 bis 3: Die in Spalte III und IV angegebenen Linien konnten nicht gefunden werden. Bei den 4047-Aufnahmen fallen diese Linien

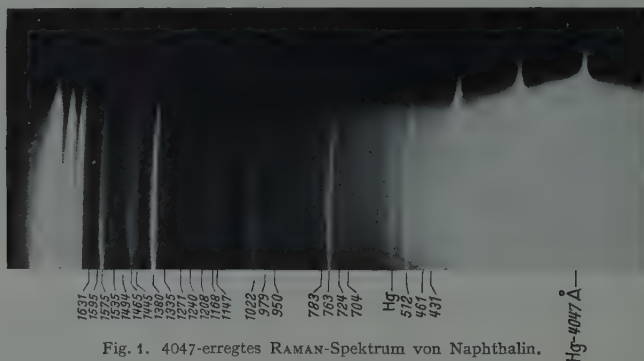


Fig. 1. 4047-erregtes RAMAN-Spektrum von Naphthalin.  
50 Std Belichtungszeit

in das Gebiet der Hg-Linien 4078 und 4108 Å, denen Wellenzahlen von 190 und  $370\text{ cm}^{-1}$  entsprechen. Bei den 4358-Aufnahmen war der Lichthof in diesem Bereich zu stark.

Zu Nr. 4, I: Bei den 4047-Aufnahmen deutlich sichtbar. Sie deckt sich nicht mit einer schwachen Linie der Lichtquelle.

Zur Nr. 5, I, III: Der Linie I entspricht eine schwache Linie der Lichtquelle. III könnte die Linie  $f - 512\text{ cm}^{-1}$  sein ( $\nu_f - \nu_e = 57\text{ cm}^{-1}$ ).

Zu Nr. 7, III: Konnte nicht mehr gefunden werden\*.

Zu Nr. 8: Fraglich. II, III deckt sich mit der Linie  $f - 763\text{ cm}^{-1}$ , I mit der Linie  $i - 512\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_h - \nu_i = 189\text{ cm}^{-1}$ ).

Zu Nr. 12, 13, 14: Konnten nicht mehr gefunden werden\*.

Zu Nr. 15: I könnte  $i$ -erregt sein.

Zu Nr. 16, I: Bei beiden 4047-Aufnahmen ist diese Linie trotz ihrer geringen Intensität deutlich zu erkennen. Das Fehlen der Linie in Spalte II läßt sich durch die geringere effektive Belichtungszeit erklären.

Zu Nr. 18, 19: Konnten nicht mehr gefunden werden\*.

\* Vielleicht Verunreinigung oder Fluoreszenz.

Tabelle 1. *Unsere Messungen in Gegenüberstellung mit dem von KOHLRAUSCH angegebenen RAMAN-Spektrum von C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>*

Nr.	I	II	III	IV
	4047 erregt cm <sup>-1</sup>	4358 erregt cm <sup>-1</sup>	4358 erregt [3] cm <sup>-1</sup>	KOHLRAUSCH [11] cm <sup>-1</sup>
1				191 (1, <i>dp</i> )
2			277	
3				395 (2, <i>dp</i> )
4	431 (1)			
5	461 (1)		460	
6	512 (10)	512 (10)	511	512 (10, <i>p</i> )
7			604	
8	704 (0,5)	708 (0,5)	700	
9	724 (0,5)	725 (0,5)	721	726 (1, <i>dp</i> )
10	763 (10)	763 (10)	763	762 (10, <i>p</i> )
11	783 (1)	781 (1)	778	778 (1, <i>p</i> )
12			796	
13			838	
14			854	
15	950 (1)	950 (0,5)	955	940 (1, <i>p</i> )
16	979 (0,5)			
17	1022 (10)	1024 (10)	1018	1022 (10, <i>p</i> )
18			1055	
19			1102	
20	1147 (4)	1144 (4)	1146	1146 (4, 0,77)
21	1168 (1)	1167 (1)	1166	1168 (2)
22	1208 (0,5)		1203	
23	1240 (1)	1238 (1)	1237	1240 (2, <i>dp</i> )
24			1257	1258 (2, <i>dp</i> ?)
25	1271 (0,5)	1280 (0,5)	1278	1280 (0,5)
26	1335 (0,5)	1322 (1)	1323	1324 (0,5, <i>p</i> )
27	1380 (20)	1380 (20)	1383	1380 (20, <i>p</i> )
28			1400	
29			1422	
30	1445 (1)	1440 (1)	1442	1438 (1, <i>dp</i> )
31	1465 (6)	1462 (6)	1460	1462 (6, <i>p</i> )
32	1494 (0)		1493	
33			1517	
34	1535 (0,5)	1526 (0,5)		
35	1575 (10)	1572 (10)	1574	1576 (6, <i>dp</i> )
36	1595 (0)		1592	
37			1611	
38	1631 (1)	1627 (1)	1626	1625 (1)
39			3005	3004 (1)
40			3019	3027 (0)
41			3055	3055 (10 <i>b</i> , <i>p</i> )
42			3245	3244 (2, <i>dp</i> ?)

Zu Nr. 22: I könnte die Linie *i* — 1022 cm<sup>-1</sup> sein. Da aber III nicht *f*-erregt sein kann, ist anzunehmen, daß es sich um eine RAMAN-Linie handelt.

Zu Nr. 24: Konnte nicht gefunden werden. Eine Linie mit der Intensität 2, die also etwa mit der Linie 1240 cm<sup>-1</sup> vergleichbar ist, müßte wenigstens bei den 4047-Aufnahmen zu sehen sein.

Zu Nr. 25: II kann die Linie  $g-1380\text{ cm}^{-1}$  sein. Da jedoch I nicht  $i$ -erregt sein kann, dürfte diese Linie als gesichert gelten.

Zu Nr. 26: II ist die Linie  $f-1380\text{ cm}^{-1}$ . I könnte der Wellenzahl nach die Linie  $i-1146\text{ cm}^{-1}$  sein, was jedoch aus Intensitätsgründen auszuschließen ist.

Zu Nr. 28 und 29: Wurden nicht mehr gefunden. 28, III könnte die Linie  $f-1460\text{ cm}^{-1}$  sein.

Zu Nr. 32: Bei den neuen 4358-Aufnahmen ist diese Linie wegen ihrer geringen Intensität nicht zu erkennen.

Zu Nr. 33, III: Wurde nicht mehr gefunden. Es scheint sich hier um die Linie  $f-1576\text{ cm}^{-1}$  zu handeln.

Zu Nr. 34: Bei den 4047-Aufnahmen liegt bei  $1530\text{ cm}^{-1}$  die Hg-Linie  $4313\text{ Å}$ . Die Linie  $I$  ist sehr breit, vielleicht sogar doppelt.  $II$  kann die Linie  $f-1575\text{ cm}^{-1}$  sein. Sie ist ebenfalls sehr breit, so daß hier durchaus auch eine RAMAN-Linie liegen kann.

Zu Nr. 37: Konnte nicht mehr gefunden werden\*.

Zu Nr. 39 bis 42: Die CH-Schwingungen mit hohen Wellenzahlen wurden nicht mehr neu untersucht. Bei den 4047-Aufnahmen fallen sie in das Gebiet, in dem die höheren Ordnungen der Interferenzfilter liegen.

Aus unseren Messungen ergibt sich demnach unter Berücksichtigung der von KOHLRAUSCH [11] 1943 mitgeteilten Daten das in Tabelle 2, Spalte I angegebene RAMAN-Spektrum (die Wellenzahlen sind Mittelwerte, es sind nur die Linien unter  $1700\text{ cm}^{-1}$  angegeben). 26 Linien ergeben sich aus unseren Messungen als „gesichert“, 4 Linien als „fraglich“ (in der Tabelle mit Fragezeichen gekennzeichnet). Dieses RAMAN-Spektrum soll nun mit anderen in den letzten drei Jahren bestimmten Spektren verglichen werden.

v. STEIN und Mitarbeiter [30] haben ebenfalls das Spektrum von Kristallpulver aufgenommen (Tabelle 2, Spalte II). Erregt wurde mit  $4358\text{ Å}$  des S 700-Brenners. Sie erhielten insgesamt 21 Linien. Da bei der höchstmöglichen Symmetrie des Moleküls  $D_{2h}$  nach den Auswahlregeln 24 Grundschiebungen im RAMAN-Effekt erlaubt sind, ist ihr Spektrum nicht vollständig. Mit Sicherheit kann man außerdem sagen, daß  $708\text{ cm}^{-1}$  (1) die Linie  $f-765\text{ cm}^{-1}$ ,  $1324\text{ cm}^{-1}$  (2) die Linie  $f-1383\text{ cm}^{-1}$  und  $1280\text{ cm}^{-1}$  (2) die Linie  $g-1383\text{ cm}^{-1}$  ist. Diese Linien sind daher von uns eingeklammert worden.

BRAUN und Mitarbeiter [4] haben das Spektrum der Schmelze photoelektrisch registriert (Tabelle 2, Spalte III). Als Intensitätsmaß geben sie den sog. Streukoeffizient  $\sigma$  an, der das Verhältnis der Intensität der entsprechenden Linie zur Intensität der Standardlinie  $459\text{ cm}^{-1}$

\* Vielleicht Verunreinigung oder Fluoreszenz.



Tabelle 2. RAMAN-Spektrum von  $C_{10}H_8$  verschiedener Autoren (nur Linien unter  $1700\text{ cm}^{-1}$ ).  $\sigma$  = Streukoeffizient,  $\varrho_n$  = Depolarisationsgrad

I Eigene Messungen und Vergleich mit KOHRAUSCH Kristallpulver $\text{cm}^{-1}$	II v. STEIN und Mitarbeiter 1952 [30] Kristallpulver $\text{cm}^{-1}$	III BRAUN, SPOONER, FENSKE 1950 [4] Schmelze			IV LUTHER und Mitarbeiter 1954 [17] Schmelze		V LIPPSCOTT und Mitarbeiter 1955 [14] Schmelze $\text{cm}^{-1}$
		$\text{cm}^{-1}$	$\sigma$	$\varrho_n$	$\text{cm}^{-1}$	$\varrho_n$	
191 (1)		309	0,025	—	198 (0)		191 w 285 mn 385 mn
395 (2)	390 (1)	388	0,067	0,93	392 (1)	0,92	
431 (1)							
[?461 (1)]		[455	0,092	0,62]			
512 (10)	515 (8)	511	0,885	0,48	514 (8)	0,35	511 s 585 w 611 vw
		611	0,029	0,6			
		633	0,029	—	623 (0)		
[?704 (0,5)]	[708 (1)]	[709	0,134	0,35]			
724 (0,5)	727 (1)				718 (1)		715 w
763 (10)	765 (10)	762	0,952	0,15	758 (10)	0,083	760 vs 774 mw
780 (1)					810 (0,5)		
		882	0,021	0,8	870 (0,5)		878 mw
[?950 (1)		944	0,071	0,63	941 (1)		941 (mw)
		[971	0,067	0,3]			
979 (0,5)							
1022 (10)	1021 (10)	1028	0,611	0,17	1021 (8)	0,13	1025 s 1099 vw
		1110	0,033	0,7			
1146 (4)	1144 (3)	1151	0,121	0,78	1142 (3)	0,76	1144 m
1168 (2)	1167 (1)				1169 (0,5)		1168 mw
1205 (0,5)	1213 (00)	1210	0,021	0,8			
1240 (2)	1242 (0)	1244	0,059	0,63	1234 (2)		1240 m
1271 (0,5)							
	[1280 (2)]	[1280	0,126	0,26]	[1275 (2)	0,52]	
	[1324 (2)]	[1327	0,314	0,24]	[1320 (4)	0,21]	
1335 (0,5)							1337 mw
1380 (20)	1383 (20)	1383	2,95	0,23	1371 (15)	0,17	1376 vs
1442 (1)	1447 (0)				1432 (2)		1440 m
1462 (6)	1464 (5)	1466	0,612	0,36	1456 (6)	0,30	1460 s
1493 (0)							
[?1535 (0,5)		[1529	0,046	1,00]			
1575 (10)	1576 (6)	1584	0,486	0,70	1569 (6)	0,56	1578 s 1586 mw 1628 mw 1682 w
1593 (0)							
1627 (1)	1625 (0)	1637	0,017	1,00	1620 (0,5)		

von Tetrachlorkohlenstoff ist. Als Lichtquelle benutzten sie den H-1 400 W-Brenner mit 4358-Erregung. Nimmt man an, daß sich bei diesem Brenner die Hg-Linien  $e$ ,  $f$  und  $g$  ungefähr verhalten wie 1:0,1:0,04 (vgl. RANK und McCARTNEY [26]), so entfallen die Linien 455, 709, 971, 1327 und  $1529\text{ cm}^{-1}$  als  $f$ -erregt und die Linie  $1280\text{ cm}^{-1}$  als  $g$ -erregt. Sie sind daher von uns ebenfalls eingeklammert worden. Daß die Depolarisationsgrade der  $f$ -erregten Linien nicht ganz genau dieselben sind wie die der  $e$ -erregten, dürfte an der Meßgenauigkeit liegen.

LUTHER und Mitarbeiter [17] haben ebenfalls die Schmelze untersucht (Tabelle 2, Spalte IV). Bei 4358-Erregung (S 700-Brenner) sind also wieder *f*- bzw. *g*-erregte Linien zu erwarten. Sie selbst klammern aus diesem Grunde die Linien 1275 (2) und 1320 (4)  $\text{cm}^{-1}$  ein.

LIPPINCOTT und O'REILLY [14] haben das RAMAN-Spektrum von geschmolzenem Naphthalin photographisch gemessen (Tabelle 2, Spalte V). Sie erwähnten, daß sie die *f*- und *g*-erregten Linien bereits weggelassen haben.

Aus dem Vergleich der fünf RAMAN-Spektren kann man folgendes schließen: 1. bezüglich unserer „fraglichen“ Linien: Die Linien 461 (1) und 704 (0,5)  $\text{cm}^{-1}$  gehören nicht zum *e*- bzw. *k*-erregten RAMAN-Spektrum. Sie sind deshalb eingeklammert. Dagegen dürfte die Linie 950  $\text{cm}^{-1}$  (1) als „gesichert“ gelten. Sie finden sich wohl infolge zu schwacher Belichtung nur bei v. STEIN und Mitarbeitern nicht. Die Linie 1535  $\text{cm}^{-1}$  (0,5) bleibt fraglich. 2. Es gibt drei Linien, die *nur* bei unserem Kristallpulverspektrum zwar schwach, aber immerhin deutlich auftreten, nämlich 434 (1), 979 (0,5) und 1493  $\text{cm}^{-1}$  (0). In keinem RAMAN-Spektrum von geschmolzenem Naphthalin treten sie auf. Es könnte sein, daß es sich hier um verbotene Linien handelt, die infolge Störung der Symmetrie  $D_{2h}$  im Kristallverband schwach erscheinen können (s. unten). Diese Vermutung wird dadurch bestärkt, daß einigermaßen entsprechende Linien im Ultrarotspektrum auftreten. PIMENTEL und Mitarbeiter [20], [23] und LIPPINCOTT und Mitarbeiter [14] finden ultrarote Absorptionslinien bei 475 und 1508  $\text{cm}^{-1}$  und ordnen diese der Rasse  $B_{1u}$  bzw.  $B_{3u}$  zu. PERSON, PIMENTEL und SCHNEPP [23] geben bei 978  $\text{cm}^{-1}$  eine Ultrarotlinie ( $B_{3u}$ ), welche sie nur in der festen Phase gefunden hätten, an. 3. Andererseits gibt es sehr schwache Linien, die in allen Spektren der Schmelze vorkommen, bei unserem Kristallpulverspektrum jedoch nicht, nämlich in der Gegend von 611 bis 633 bzw. 870 bis 882  $\text{cm}^{-1}$ . Wiederum könnte es sich hier um verbotene Linien handeln, die wegen Störung der Symmetrie diesmal im Flüssigkeitsverband auftreten können. Hierzu entsprechende Ultrarotlinien wurden beobachtet, nämlich 620  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{2u}$  bzw.  $B_{3u}$ ?), 868 und 878  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{3u}$ ) [23], ferner 876  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{3u}$ ) [14]. LIPPINCOTT und Mitarbeiter geben eine im RAMAN-Effekt und in Ultrarotabsorption verbotene  $A_u$ -Linie bei 875  $\text{cm}^{-1}$  an. 4. Das linienreichste Spektrum, nämlich 39 Linien, geben LIPPINCOTT und Mitarbeiter an. 13 von ihren Linien kommen in keinem anderen Spektrum vor.

Bei einem ebenen Naphthalinmolekül mit der Symmetrie  $D_{2h}$  sind 24 Grundschrwingungen erlaubt. Würde man annehmen, daß das Molekül gewellt ist, so würde ihm die Symmetrie  $C_{2v}$  oder  $C_s$  zukommen und es wären alle 48 Grundschrwingungen im RAMAN-Effekt erlaubt. Doch scheint die Annahme eines gewellten Moleküls nicht zwangsläufig

aus den Spektren zu folgen. Nach dem Vergleich mit den Spektren der anderen Autoren ergeben sich aus unseren Messungen schließlich 27 nicht fragliche Linien, also nur 3 mehr, als beim ebenen Molekül erlaubt sind. Wie oben gezeigt, könnten 3 davon verbotene Linien sein, so daß gerade 24 Linien übrigbleiben würden. Trotzdem LIPPINCOTT und Mitarbeiter 39 Linien angeben, bleiben sie bei der Annahme einer ebenen Struktur. Die Auswahlregeln (vgl. etwa PLACZEK [25]) gelten nur für ein freies Molekül streng; sie gelten nach TELLER [32] auch dann noch streng, wenn sich das Molekül in einem Kristallgitter befindet, dessen Symmetrie gleich der Molekülsymmetrie ist. Hat das Gitter eine andere Symmetrie, so gelten die Auswahlregeln nur näherungsweise. Nach [13] hat der Naphthalinkristall die Symmetrie  $C_{2h}$ , also eine niedrigere Symmetrie als  $D_{2h}$ . Es dürfen daher auch bei Annahme eines ebenen Moleküls verbotene Linien bei Kristallpulveraufnahmen schwach auftreten.

### C. Das Problem der Zuordnung

Das Ziel der Zuordnung eines RAMAN-Spektrums ist es, die experimentell gefundenen Schwingungsfrequenzen bestimmten Schwingungsformen des Moleküls zuzuordnen. In komplizierteren Fällen begnügt man sich damit, die gefundenen RAMAN-Linien in Rassen einzuteilen, d.h. sie den verschiedenen Symmetrietypen der Molekülschwingungen zuzuordnen.

Die von KOHLRAUSCH [11] den Rassen  $A_{1g}$  und  $B_{1g}$  zugeordneten RAMAN-Linien unter  $1700\text{ cm}^{-1}$  sind in der Tabelle 3, Spalte I zusammen mit seinen Intensitäts- und Polarisationsangaben aufgeführt.

LUTHER [15] kam 1948 auf Grund der von ihm aufgenommenen RAMAN-Spektren von Monoalkylnaphthalinen zur gleichen Zuordnung (Spalte II). Darüber hinaus stellte er experimentell fest, daß die Linie  $766\text{ cm}^{-1}$  bei  $\alpha$ -substituierten Naphthalinderivaten die gleiche „Masseabhängigkeit“ zeigt, wie die totalsymmetrische Pulsationsfrequenz bei Benzolderivaten. Dieses Verhalten wird mit der Anlaß dazu sein, daß LUTHER [16] ein Jahr später die Linie  $766\text{ cm}^{-1}$  als die Pulsationsfrequenz der C—C-Gerüstschwingungen bezeichnete. Ferner brachte er die markanteste Linie  $1380\text{ cm}^{-1}$  hauptsächlich mit der Schwingung der C-Atome  $C_9$  und  $C_{10}$  (s. Fig. 3) in Zusammenhang. LUTHER und REICHEL [18] haben 1950 Schwingungsbilder für die 5  $A_{1g}$  und 4  $B_{1g}$  C—C-Gerüstschwingungen angegeben, die im wesentlichen aus dem Schwingungsbild des Benzols abgeleitet sind.

Inzwischen haben MANNEBACK und FRAIPONT [19] 1948 die Wellenzahlen der 5  $A_{1g}$ -C—C-Gerüstschwingungen unter vier verschiedenen Annahmen über die mesomere Zusammensetzung berechnet. Sie fanden, daß die Unterschiede in den Wellenzahlen zu gering sind, um durch



einen Vergleich mit den experimentellen Werten zu einer eindeutigen Aussage über die mesomere Struktur des Moleküls zu gelangen. Dagegen erwähnten sie, daß ihre Rechenergebnisse für die Zuordnung nützlich seien. Nach MANNEBACK kommt aus quantenmechanischen Überlegungen das Modell, bei dem die drei möglichen kanonisch konjugierten Valenzstrukturen mit gleichen Gewichten eingehen, den wirklichen Verhältnissen am nächsten. Für dieses Modell benutzten sie folgende Werte der Kraftkonstanten (s. Fig. 2): Valenzkraftkonstanten  $f_1 = f_2 = f_4 = 6,67 \cdot 10^5$ ,  $f_3 = 8,33 \cdot 10^5$  dyn cm<sup>-1</sup> und Winkelkraftkonstanten  $d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = 0,7 \cdot 10^5$  dyn cm<sup>-1</sup>. Damit errechnete FRAIPONT die in Tabelle 3, Spalte III angegebenen Wellenzahlen und MANNEBACK verglich sie mit den sieben stärksten von anderen Autoren [1], [2], [5], [9], [21] und [29] beobachteten RAMAN-Linien (Tabelle 3, Spalte IV). Nur für die niedrigste Wellenzahl 448 cm<sup>-1</sup>, die der beobachteten Linie bei 510 cm<sup>-1</sup> zugeordnet wird, hat MANNEBACK eine erste Näherung für die Schwingungsform angegeben. Die Linie ist vor allem hervorgerufen durch eine Winkeldeformation des

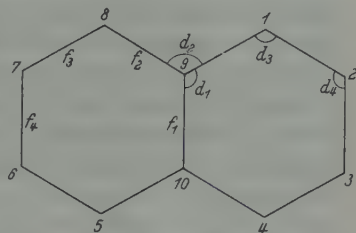


Fig. 2. Zur Bezeichnung der Kraftkonstanten am Naphthalinmolekül

C—C-Gerüsts. Für die anderen Linien gibt er nur ungefähre Zuordnungen an. Die Linie 763 cm<sup>-1</sup> bezeichnete er als Dilatations-(= Pulsations-) Frequenz und betonte, daß er sich damit in Gegensatz stelle zu KOHLRAUSCH, der sie einer Gerüstdeformation zuschrieb, zu SAKSANA, der 1379 cm<sup>-1</sup> als "breathing frequency" ansah, und zu BENEL, der 1024 cm<sup>-1</sup> als eine "frequence de dilatation" bezeichnete. Im Gebiet von 1000 bis 1500 cm<sup>-1</sup> sind nach MANNEBACK eine  $A_{1g}$ -C—C-Gerüstschwingung und zwei  $A_{1g}$ -C—H-Deformationsschwingungen zu erwarten. Die drei in diesem Intervall beobachteten, intensiven und polarisierten Linien entsprechen wahrscheinlich Schwingungen von „gemischtem Charakter“, bei denen die Schwingung des C—C-Gerüsts mit den Schwingungen der C—H-Deformation gekoppelt sind, so daß ohne eine eingehendere Theorie und ohne Messungen an schwerem Naphthalin keine genaue Zuordnung möglich sei. Die beobachtete Linie 1576 cm<sup>-1</sup> wird der berechneten Wellenzahl 1692 cm<sup>-1</sup> zugeordnet. Die Abweichung der beiden Werte sei im Rahmen der Theorie durchaus zulässig. Die fünfte berechnete Wellenzahl 1741 cm<sup>-1</sup> wird der schwachen Linie bei 1630 cm<sup>-1</sup> zugeordnet. MANNEBACK betonte ausdrücklich, daß seine Zuordnungen erst durch die Berechnung der Schwingungsformen bestätigt werden müßten.

1954 veröffentlichten LUTHER und HAMPEL [17] neue Messungen der Depolarisationsgrade. Sie fanden im Gebiet unter 1700 cm<sup>-1</sup> sieben polarisierte Linien (Tabelle 3, Spalte V). Eine Trennung in C—C- und



C—H Schwingungen führten sie in dieser Arbeit nicht durch. BRAUN und Mitarbeiter gaben 1950 in diesem Bereich noch weitere polarisierte Linien an, nämlich 944, 1110, 1210 und 1244  $\text{cm}^{-1}$  (vgl. Tabelle 2, Spalte III). Alle diese Linien sind sehr schwach, so daß ihre ohnehin ziemlich hohen Depolarisationsgrade ungewiß erscheinen. Da uns zur Zeit der Durchführung der unten angegebenen Modellrechnung die Zuordnungsversuche von LIPPINCOTT und O'REILLY einerseits und McCLELLAN und PIMENTEL andererseits nicht bekannt waren, gingen wir bei unserer Zuordnung (Tabelle 3, Spalte VI) von den Messungen LUTHERS aus. Aus seinen sieben polarisierten Linien müssen zwei C—H-Linien ausgewählt werden. Bisher war übereinstimmend in der Literatur die Linie bei 1022  $\text{cm}^{-1}$  als C—H-Schwingung bezeichnet worden, was wir übernahmen. Als zweite C—H-Linie wählten wir 1462  $\text{cm}^{-1}$ .

Anfangs 1955 erschienen zwei Arbeiten, in denen der Versuch einer vollständigen Zuordnung des Naphthalinspektrums unternommen wurde. LIPPINCOTT und O'REILLY [14] ließen sich dabei neben der Intensitäts- und Depolarisationsgradregel auch von dem Wert des Verhältnisses der Wellenzahl einer Schwingung des  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ -Moleküls zu der des  $\text{C}_{10}\text{D}_8$ -Moleküls leiten. Dieses Verhältnis bestimmten sie aus den Daten für Benzol = schweres Benzol und verwendeten es als einen rohen Anhaltspunkt für ähnliche Schwingungen im Naphthalin und schweren Naphthalin. Sie kamen auf diesem Wege zu der in Tabelle 3, Spalte VII angegebenen Zuordnung, die hier nur für die  $A_{1g}$ - und  $B_{1g}$ -Schwingungen wiedergegeben ist. Von den starken und polarisierten RAMAN Linien fehlt in ihrer Aufzählung der  $A_{1g}$ -Linien die Linie bei 1462  $\text{cm}^{-1}$ , die sie als Oberton einer  $A_g$ -Grundschiwingung um 700  $\text{cm}^{-1}$  betrachten, dessen Auftreten im RAMAN-Spektrum durch FERMI-Resonanz mit der Linie 1380  $\text{cm}^{-1}$  möglich wird. Die Zuordnung der Linie 878  $\text{cm}^{-1}$  zu einer  $A_{1g}$ -Schwingung erscheint uns recht fraglich. Sie gehört zu den beiden Linien, die bisher nur in der Schmelze festgestellt wurden.

Eine zweite vollständige Zuordnung wurde von McCLELLAN und PIMENTEL [20] angegeben (Tabelle 3, Spalte VIII). Sie unterscheidet sich in der Auswahl der Wellenzahlen für die fünf  $A_{1g}$ -C=C-Gerüstschwingungen nicht von der LIPPINCOTTS und O'REILLYS. In beiden Zuordnungen wird die Linie 1024  $\text{cm}^{-1}$  als "breathing frequency" bezeichnet, was bis auf BENEL im Gegensatz zu allen früheren Deutungen steht. Auch wir können uns dieser Zuordnung nicht anschließen. Für die Wahl der 763  $\text{cm}^{-1}$ -Linie als Pulsationsfrequenz sprechen unserer Meinung nach folgende Tatsachen: 1. Unsere Modellrechnung (s. unten) zeigt eindeutig, daß eine Linie bei etwa 760  $\text{cm}^{-1}$  die Pulsationsfrequenz ist. 2. Sie hat den niedrigsten Depolarisationsgrad. 3. Ihre Masseabhängigkeit bei Substitution gehorcht einer ähnlichen Gesetzmäßigkeit

wie die Pulsationsfrequenz  $992\text{ cm}^{-1}$  von Benzol (LUTHER [15]). McCLELLAN und PIMENTEL haben darauf hingewiesen, daß bei den nahe benachbarten Linien  $943$ ,  $1024$  und  $1240\text{ cm}^{-1}$  beträchtliche Wechselwirkungen zwischen C—C- und C—H-Schwingungen vorkommen können, so daß eine genauere Zuordnung nicht möglich sei. Zu einem ähnlichen Schluß kam MANNEBACK (s. oben), der allerdings bis auf  $1024\text{ cm}^{-1}$  bei anderen Linien von einem „gemischten Charakter“ spricht.

Die beiden neuen Zuordnungsversuche (Tabelle 3, Spalte VII und VIII) unterscheiden sich bei den  $B_{1g}$ -Schwingungen nur geringfügig. Bei den anderen Rassen sind jedoch beträchtliche Abweichungen vorhanden. Beide Versuche stützen sich auf die Analogie zum Benzol, auf die TELLER-REDLICHsche Produktregel [31], [27] und auf die Übereinstimmung der berechneten thermodynamischen Daten mit den beobachteten Werten. Aber wie sich zeigt, bleibt trotzdem die Zuordnung nicht ohne Willkür. Von unserer Zuordnung (Tabelle 3, Spalte VI) unterscheiden sich die beiden neuen Zuordnungen bei den C—C-Gerüstschwingungen nur darin, daß wir die  $1146\text{ cm}^{-1}$ -Linie an Stelle von  $1024\text{ cm}^{-1}$  gewählt haben.

### D. Modellrechnung

Da man aus den spektroskopischen Daten nicht alle Kraftkonstanten des Moleküls bestimmen kann, ist man gezwungen, Vereinfachungen vorzunehmen. Wir wollen uns in dieser Arbeit auf das Valenzkraftsystem beschränken. Als weitere Vereinfachung wollen wir die vollständige Trennung der C—C- und C—H-Schwingungen vornehmen. Linien mit „gemischtem Charakter“ entgehen dadurch unserer modellmäßigen Beschreibung.

#### 1. Symmetriekoordinaten, Normalkoordinaten, Säkulargleichung

Für die Verrückungen eines jeden Atoms soll ein eigenes kartesisches Koordinatensystem ( $x_k$ ) eingeführt werden, dessen Ursprung mit der Ruhelage des entsprechenden Atoms zusammenfällt. Es gibt also  $3N$ -Koordinaten  $x_k$ , wenn  $N$  die Zahl der Atome ist. Der durch eine Verzerrung des Systems entstehende Potentialzuwachs  $U$  ist (vgl. etwa KOHLRAUSCH [10])

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,k} a_{ik} x_i x_k \quad (i, k = 1, 2, \dots, 3N). \quad (1)$$

Die Matrix der Kraftkonstanten  $a_{ik}$  ist symmetrisch ( $a_{ik} = a_{ki}$ ). Zur Aufstellung der Bewegungsgleichung benötigt man die Kräfte

$$K_{x_k} = - \frac{\partial U}{\partial x_k} = - \sum_i a_{ki} x_i. \quad (2)$$

Damit sich spätere Rechnungen vereinfachen, ist es notwendig, statt der Koordinaten  $x_k$  sog. Symmetriekoordinaten  $q_j$  einzuführen (vgl. auch

HERZBERG [8], die aus den  $x_k$  durch die lineare Transformation

$$q_j = \sum_k b_{jk} x_k \quad (j, k = 1, 2, \dots, 3N) \quad (3)$$

hervorgehen. Diese Transformation soll orthogonal sein, d. h. es soll gelten

$$\sum_k b_{\lambda k} b_{\mu k} = \delta_{\lambda \mu}, \quad (4)$$

wobei  $\delta_{\lambda \mu}$  das KRONECKER-Symbol ist. Die inverse Matrix ist dann gleich der transponierten und es wird

$$x_k = \sum_j b_{jk} q_j. \quad (5)$$

Für  $U$  gilt in den neuen Koordinaten

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j,i} c_{ji} q_j q_i \quad (6)$$

und die zur Koordinate  $q_j$  gehörige Kraft  $K_{q_j}$  ist

$$K_{q_j} = - \frac{\partial U}{\partial q_j} = - \sum_i c_{ji} q_i. \quad (7)$$

Die Beziehung zwischen  $K_{x_k}$  und  $K_{q_j}$  erhält man auf folgende Weise

$$K_{q_j} = - \frac{\partial U}{\partial q_j} = - \sum_k \frac{\partial U}{\partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial q_j} = \sum_k b_{jk} K_{x_k}, \quad (8)$$

d. h. die Kräfte transformieren sich bei einer linearen orthogonalen Transformation wie die Koordinaten.

Das Kraftgesetz läßt sich leicht auf den  $q$ -Raum übertragen, wenn jede Symmetriekoordinate  $q_j$  nur eine Auslenkung von Teilchen gleicher Masse  $m_j$  beschreibt. In der Gleichung

$$K_{q_j} = - \sum_k b_{jk} m_k \ddot{x}_k,$$

die aus (3) und (8) folgt, verschwinden dann alle Glieder mit  $m_k \neq m_j$ , und man erhält schließlich mit (3) und (7) als Bewegungsgleichung:

$$K_{q_j} = - m_j \ddot{q}_j = - \sum_i c_{ji} \ddot{q}_i. \quad (9)$$

Spezielle Linearkombinationen von Symmetriekoordinaten sind die Normalkoordinaten. Eine Normalkoordinate beschreibt eine Schwingungsform, bei der sich alle Atome mit gleicher Frequenz bewegen und zur gleichen Zeit durch ihre Ruhelagen schwingen. Notwendig dafür ist, daß sich alle Symmetriekoordinaten  $q_j$  mit gleicher Frequenz  $\nu$  und Phase  $\delta$  ändern. Man erhält deshalb die Normalkoordinaten aus der Forderung

$$\left. \begin{aligned} q_j &= q_{0j} e^{-i(2\pi\nu t + \delta)} \\ \ddot{q}_j &= -4\pi^2\nu^2 q_j = -\lambda q_j \quad \text{für alle } j. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Durch Einsetzen in Gl. (9) erhält man das Gleichungssystem

$$\lambda q_j + \sum_i c'_{ji} q_i = 0, \quad (i, j = 1, 2, \dots, s = 3N) \quad (11)$$

wobei  $c'_{ji} = c_{ji}/m_j$  bedeutet. Dieses System (11) ist nur für spezielle Werte von  $\lambda$  lösbar. Es hat nur dann nichttriviale Lösungen, wenn die Säkular determinante verschwindet, d.h. wenn

$$|c'_{ji} + \lambda \delta_{ji}| = 0. \quad (12)$$

$\delta_{ji}$  ist wiederum das KRONECKER-Symbol. Von dieser Säkulargleichung kann bewiesen werden, daß sie  $s$  reelle, positive Wurzeln  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_s$  hat, aus denen  $s$  Frequenzen des Molekülmodells folgen. Für ein bestimmtes  $\lambda_k$  ist Gl. (11) lösbar und der Lösungsvektor  $(q_1, q_2, \dots, q_s)$  stellt bis auf einen willkürlichen Faktor die zur Frequenz  $\nu_k$  gehörige Normalkoordinate  $Q_k$  dar.

Nun zeigt sich der Vorteil der etwas komplizierten Einführung unserer Symmetriekoordinaten. Der Grad  $s$  der Säkulargleichung (12) ist zunächst  $s = 3N$ , beim Naphthalin also 54. Solche Gleichungen sind im allgemeinen nicht lösbar. Durch die Eigenschaften der Symmetriekoordinaten zerfällt aber das System (11) in eine Reihe von Systemen derselben Form, nur daß nun der Grad des  $j$ -ten Gleichungssystems gleich  $s_j$  ist, wenn  $s_j$  die Zahl der Symmetriekoordinaten der  $j$ -ten Rasse ist. Dies folgt daraus, daß  $c_{ji} = 0$  sein muß, wenn  $j$  und  $i$  sich auf Symmetriekoordinaten verschiedener Rassen beziehen, denn der Zuwachs der potentiellen Energie  $U = \frac{1}{2} \sum_{j,i} c_{ji} q_j q_i$  muß gegenüber allen Symmetrieoperationen invariant sein. Gehören  $q_j$  und  $q_i$  verschiedenen Rassen an, so gibt es Symmetrieoperationen, bei denen sich  $q_j$  und  $q_i$  verschieden transformieren, d.h. das Glied  $c_{ji} q_j q_i$  wechselt sein Vorzeichen, was nur dann mit der Invarianzforderung im Einklang ist, wenn  $c_{ji} = 0$  ist.

In jeder Zeile des Systems (11) stehen nur Koordinaten gleicher Rasse. Für jede Rasse  $j$  gibt es  $s_j$  derartige Zeilen, die man zusammen als ein Gleichungssystem betrachten kann. Jedem dieser Systeme entspricht eine Säkulargleichung, nunmehr vom Grad  $s_j$ . Die Aufspaltung der Säkulargleichung (12) in eine Anzahl von Säkulargleichungen niedrigeren Grades steht im Einklang mit der Tatsache, daß zur Darstellung einer Normalkoordinate nur Symmetriekoordinaten einer Rasse benötigt werden. Zur Darstellung in den  $x_k$  würde man alle  $3N$ -Koordinaten brauchen.

Die hier definierten Symmetriekoordinaten weichen von den sonst üblichen etwas ab. HERZBERG [8] z.B. stellte nicht die Forderung, daß die Transformation  $x_k \rightarrow q_j$  orthogonal sein soll und ein  $q_j$  nur auf Teilchen gleicher Masse wirken soll, erhält dafür aber eine für unsere numerischen Rechnungen etwas kompliziertere Säkulargleichung.

## 2. Bestimmung der Koeffizienten der Säkulargleichung für die fünf totalsymmetrischen C—C-Schwingungen

Das Valenzkraftmodell des Naphthalins soll in den folgenden Rechnungen die Form von zwei aneinandergefügt regelmäßigen Sechsecken haben (Fig. 2). In den Eckpunkten sitzen die Atome, und zwar in den Punkten 9 und 10 je ein C-Atom, in den übrigen Punkten je ein C-Atom und ein H-Atom, deren Massen man sich vereinigt zu denken hat. Es werden zwei Arten von Kraftkonstanten eingeführt:

a) Die Valenzfederkonstanten  $f_m$ . Sie sind so definiert, daß die rücktreibende Kraft

$$K_m = -f_m \Delta r_m \quad (13)$$

auftritt, wenn sich der Abstand  $r_m$  zweier durch Valenzstriche verbundener Atome um  $\Delta r_m$  ändert (Fig. 3 a).

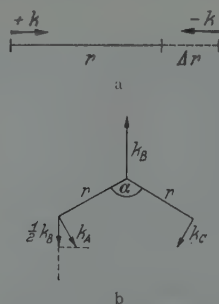


Fig. 3 a u. b. Zur Definition der Kraftkonstanten

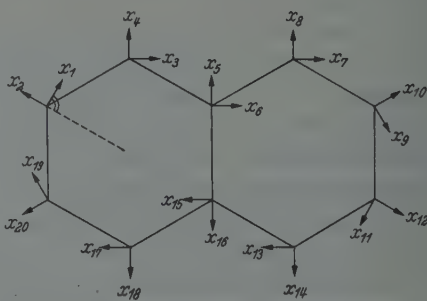


Fig. 4. Zur Einführung der Koordinaten  $x_k$

b) Die Deformationskonstanten  $d_m$ . Wenn sich der Winkel  $\alpha$  ( $= 120^\circ$ ) zwischen zwei Valenzstrichen um  $\Delta \alpha$  ändert, so wirkt das rücktreibende Moment

$$D_m = -d_m \Delta \alpha_m r_m^2, \quad (14)$$

das hervorgerufen wird durch die Kräfte (Fig. 3 b)

$$K_A^m = K_C^m = -d_m \Delta \alpha_m r_m, \quad K_B^m = -\sqrt{3} d_m \Delta \alpha_m r_m. \quad (15)$$

Die  $f_m$  und  $d_m$  unseres Modells seien wie in Fig. 2 angegeben numeriert. Wegen der Symmetrie des Moleküls gibt es nur acht Kraftkonstanten ( $m=1, 2, 3, 4$ ). Um die Konstanten  $c_{ji}$  auszurechnen, ist es günstig, zunächst in den kartesischen Koordinaten  $x_k$  zu rechnen, um erst dann auf Symmetriekoordinaten zu transformieren. Ursprung und Richtung der Koordinaten  $x_k$  soll wie in Fig. 4 gewählt werden. Betrachtet man nur die ebenen Schwingungen, so genügen 20 Koordinaten  $x_k$ , denen 20 Symmetriekoordinaten  $q_j$  entsprechen. Nur fünf von den letzteren,  $q_1, \dots, q_5$ , beschreiben totalsymmetrische Schwingungen. Sie seien, wie in Fig. 5 gezeigt, gewählt. Aus dem Vergleich



von Fig. 4 und 5 verifiziert man leicht unter Berücksichtigung der Orthogonalitätsbedingungen (4) die Transformation

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= \frac{1}{2} x_1 - \frac{1}{2} x_9 + \frac{1}{2} x_{11} - \frac{1}{2} x_{19}, \\ q_2 &= \frac{1}{2} x_2 + \frac{1}{2} x_{10} + \frac{1}{2} x_{12} + \frac{1}{2} x_{20}, \\ q_3 &= \frac{1}{2} x_3 - \frac{1}{2} x_7 + \frac{1}{2} x_{13} - \frac{1}{2} x_{17}, \\ q_4 &= \frac{1}{2} x_4 + \frac{1}{2} x_8 + \frac{1}{2} x_{14} + \frac{1}{2} x_{18}, \\ q_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} x_5 + \frac{1}{\sqrt{2}} x_{16}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Die Kraftkonstanten  $c_{ji}$ , die zu den totalsymmetrischen Koordinaten  $q_j$  gehören, müssen nun in den Kraftkonstanten  $f_m$  und  $d_m$  ausgedrückt werden. Die  $c_{ji}$  ( $j, i = 1, \dots, 5$ ) lassen sich aus einer beliebigen Auslenkung, die nur der Forderung  $q_1, \dots, q_5 \neq 0$  zu genügen hat, berechnen. Um die Rechnung nicht unnötig zu komplizieren, wählen wir  $q_j = 0$  für  $j > 5$ . In diesem Fall ist die Auslenkung totalsymmetrisch und es gilt  $x_1 = -x_9 = x_{11} = -x_{19}$ ,  $x_2 = x_{10} = x_{12} = x_{20}$  usw. Für diesen Spezialfall nimmt die Transformation (16) die folgende Form an, die nun durchaus nicht mehr orthogonal zu sein braucht:

$$q_1 = 2x_1, \quad q_2 = 2x_2, \quad q_3 = 2x_3, \quad q_4 = 2x_4, \quad q_5 = \sqrt{2}x_5. \quad (17)$$

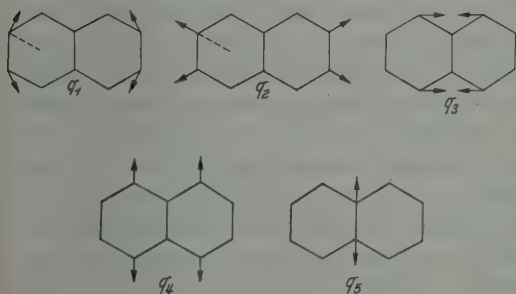


Fig. 5. Die Symmetriekoordinaten  $q_1, \dots, q_5$

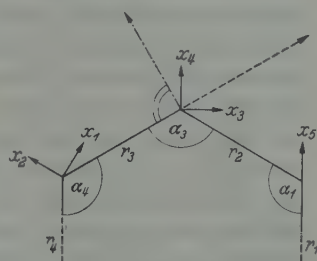


Fig. 6. Zur Berechnung der Größen  $\Delta r$  und  $r \Delta \alpha$

Da dann auch die Kräfte totalsymmetrisch sind ( $K_{x_1} = -K_{x_9}$  usw.), gilt nach Gl. (8) und (16)

$$K_{q_1} = 2K_{x_1}, \quad K_{q_2} = 2K_{x_2}, \quad K_{q_3} = 2K_{x_3}, \quad K_{q_4} = 2K_{x_4}, \quad K_{q_5} = \sqrt{2}K_{x_5}. \quad (18)$$

Die  $K_{x_k}$  sollen in harmonischer Näherung berechnet werden. Man erhält dann z.B. den Beitrag von  $x_3$  und  $x_4$  zu  $\Delta r_3$  durch senkrechte Projektion auf die in Fig. 6 durch einen gestrichelten Pfeil gekennzeichnete Richtung. Den Beitrag von  $x_3$  und  $x_4$  zu  $\Delta \alpha_4$  erhält man

durch senkrechte Projektion auf die durch einen strich-punktierten Pfeil angedeutete Richtung und Division durch  $r$ . Es ergibt sich z. B.

$$\Delta r_3 = -\frac{1}{2}\sqrt{3}x_1 + \frac{1}{2}x_2 + \frac{1}{2}\sqrt{3}x_3 + \frac{1}{2}x_4$$

$$r_3\Delta\alpha_4 = -\sqrt{3}x_2 - \frac{1}{2}\sqrt{3}(x_4 + x_2) - \frac{1}{2}(x_1 + x_3).$$

Nach den Gln. (13) und (14) erhält man hieraus die Kräfte  $K_m$  und die Momente  $D_m$ . Die Kräfte  $K_{x_k}$  bekommt man durch Projektion der Kräfte  $K_m$ ,  $K_A^m$ ,  $K_B^m$  und  $K_C^m$  auf die Koordinatenrichtungen. Das der Gl. (9) entsprechende Gleichungssystem, aus dem man die Koeffizienten  $c_{ji}$  ablesen kann, erhält man schließlich, indem man auf die  $K_{x_k}$  und  $x_k$  die Transformationen (17) und (18) anwendet. Das Ergebnis der ziemlich umfangreichen Rechnungen ist z. B. für  $K_{q_1}$

$$\left. \begin{aligned} K_{q_1} = & q_1 \left( -\frac{3}{4}f_3 - \frac{3}{4}f_4 - \frac{1}{4}d_3 - \frac{1}{4}d_4 \right) + \\ & + q_2 \left( \frac{1}{4}\sqrt{3}f_3 - \frac{1}{2}\sqrt{3}f_4 - \frac{1}{4}\sqrt{3}d_3 - \frac{1}{4}\sqrt{3}d_4 \right) + \\ & + q_3 \left( \frac{3}{4}f_3 - \frac{1}{4}d_4 \right) + q_4 \left( \frac{1}{4}\sqrt{3}f_3 + \frac{1}{2}\sqrt{3}d_3 + \frac{1}{4}\sqrt{3}d_4 \right) + q_5 \left( -\frac{1}{4}\sqrt{6}d_3 \right). \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Die vier anderen Größen  $K_{q_2}, \dots, K_{q_5}$  lauten entsprechend. Die Faktoren bei den einzelnen Koordinaten  $q_1, \dots, q_5$  sind die gesuchten Konstanten  $c_{ji}$ .

### 3. Durchführung und Ergebnisse der numerischen Rechnungen

a) *Modell mit den Kraftkonstanten des Benzolmoleküls.* Zunächst wurden die totalsymmetrischen C—C-Gerüstschwingungen eines Naphthalinmoleküls berechnet, dessen Kraftkonstanten denen des Benzolmoleküls entsprechen. Beim Benzol lassen sich wegen der hohen Symmetrie des Moleküls die ebenen C—C-Schwingungen mit zwei Kraftkonstanten erfassen. Diese sind nach KOHLRAUSCH [11]  $f = 7,58 \cdot 10^5$  und  $d = 0,65 \cdot 10^5$  dyn cm<sup>-1</sup>. Entsprechend sollen die Kraftkonstanten des Naphthalinmodells sein:  $f_1 = f_2 = f_3 = f_4 = f$  und  $d_1 = d_3 = d_4 = d$ , ferner  $d_2 = 0$ . Die Massen sind  $m_j = 13,012 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}$  g für  $j = 1$  bis 4 und  $m_5 = 12,004 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}$  g. Die Berechnung der Eigenfrequenzen und Eigenschwingungen aus der Säkulargleichung erfordert bei Anwendung des Rechenverfahrens von HESSENBERG [35] etwa 800 bis 1000 Rechenoperationen\*. Für alle fünf Eigenwerte von  $\lambda$  kann man das Gleichungssystem (11) lösen und erhält hieraus zunächst die entsprechenden  $q_j$ , die man nach Gl. (17) in das ursprüngliche Koordinatensystem ( $x_k$ ) transformieren kann. In Fig. 7 sind die so errechneten Eigenfrequenzen mit den zugehörigen Schwingungsformen zusammengestellt. Neben den Schwingungsformen sind jeweils die Zahlenwerte der Verrückungen angegeben. Diese sind so normiert, daß immer  $x_5 = +1$  ist.

\* Herrn Professor BOPP danken wir herzlichst für die Bereitstellung einer elektrischen Rechenmaschine.

Der Vergleich der Eigenschwingungen  $\nu_1, \dots, \nu_5$  mit unserer Zuordnung in Tabelle 3, Spalte VI zeigt, daß das Modellspektrum dem beobachteten noch sehr wenig ähnlich ist (vgl. auch Fig. 9).  $\nu_1$  ist

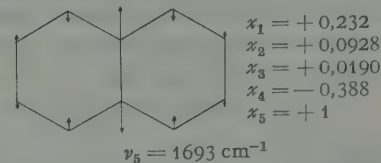
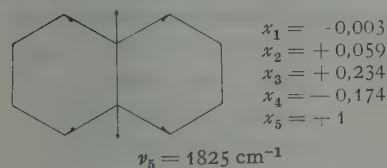
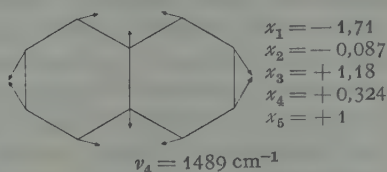
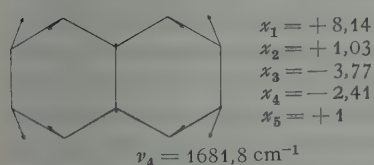
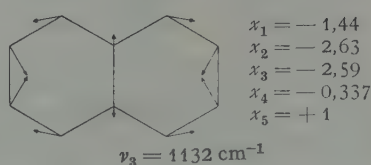
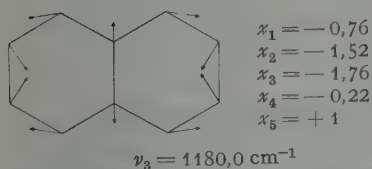
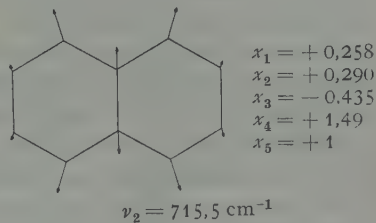
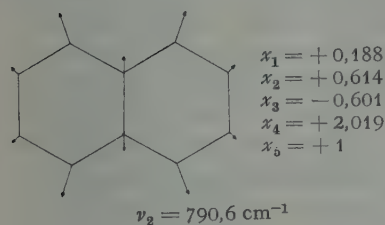
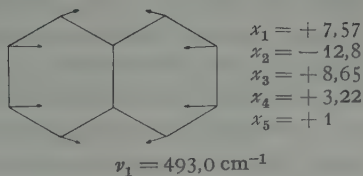
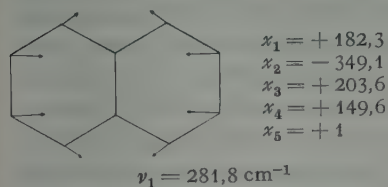


Fig. 7. Normalkoordinaten der  $5A_{1g}$  C—C-Gerüstschwingungen, berechnet nach dem 1. Modell. Die nebenstehenden Angaben bedeuten die Zahlenwerte der Verrückungen

Fig. 8. Normalkoordinaten der  $5A_{1g}$  C—C-Gerüstschwingungen, berechnet nach dem 2. Modell. Die nebenstehenden Angaben bedeuten die Zahlenwerte der Verrückungen

jedenfalls zu klein,  $\nu_4$  und  $\nu_5$  sind zu groß. Die Quadratsumme der Wellenzahlen ist  $8,33 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ . KOHLRAUSCH und TRENKLER [12] errechneten für die Quadratsumme der Wellenzahlen der totalsymmetrischen C—C-Schwingungen  $8,56 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Sie verwendeten dabei

ein etwas anderes Modell. Nach KOHLRAUSCH [11] sind die Atomabstände  $r_1 = 1,42 \text{ \AA}$ ,  $r_2 = r_4 = 1,40 \text{ \AA}$ ,  $r_3 = 1,38 \text{ \AA}$  (vgl. Fig. 6). Sie wählten demgemäß als Kraftkonstanten  $f_1 = 0,88f$ ,  $f_2 = f_4 = 0,96f$ ,  $f_3 = 1,04f$ ,  $d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = d$ . Die Übereinstimmung der beiden Quadratsummen ist trotz der Verschiedenheit der Modelle recht gut. Daraus folgt, daß die Quadratsumme allein kein ausreichendes Kriterium für die Gültigkeit eines Modells und einer Zuordnung ist.

b) *Modell mit modifizierten Kraftkonstanten.* Die Kraftkonstanten sollen nun so variiert werden, daß die Eigenfrequenzen des Modells

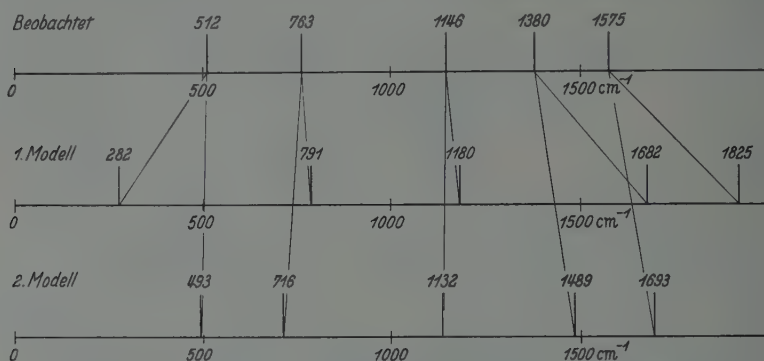


Fig. 9. Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Wellenzahlen der  $5 A_{1g}$  C-C-Gerüstschwingungen

dem gemessenen Spektrum näherkommen. Man wird zunächst versuchen,  $\nu_1$  zu vergrößern und  $\nu_4$  und  $\nu_5$  zu verkleinern. Aus den Schwingungsformen (Fig. 7) sieht man, daß  $\nu_1$  hauptsächlich eine Knickschwingung ist, während bei  $\nu_4$  und  $\nu_5$  die Knickkräfte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Es sollen nun in einem 2. Modell versuchsweise die Deformationskonstante  $d$  um einen Faktor 1,3 erhöht und die Valenzfederkonstanten um einen Faktor 0,78 erniedrigt werden. Außerdem sollen die Kraftkonstanten wie bei KOHLRAUSCH den Atomabständen angepaßt werden. Dem neuen Modell werden also folgende Werte zugrunde gelegt:

$$f_1 = 5,13 \cdot 10^5, \quad f_2 = f_4 = 5,6 \cdot 10^5, \quad f_3 = 6,06 \cdot 10^5 \text{ dyn cm}^{-1}$$

$$d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = 0,845 \cdot 10^5 \text{ dyn cm}^{-1}.$$

Die Eigenfrequenzen und Schwingungsformen sind in Fig. 8 zusammengestellt.

Die Form der von uns errechneten Normalschwingung  $493 \text{ cm}^{-1}$  ist sehr ähnlich der Form, die MANNEBACK berechnet hat. Dagegen unterscheiden sich unsere Schwingungsformen von denen, die LIPPINCOTT und Mitarbeiter allerdings nicht errechnet, sondern auf einem mehr intuitiven Wege angegeben haben, zum Teil sehr beträchtlich.

In Fig. 9 sind die berechneten Wellenzahlen von Modell 1 und 2 den gemessenen gegenübergestellt. Man erkennt, daß das 2. Modellspektrum dem gemessenen schon näherkommt. Die Eigenschwingungen (mit Ausnahme der zwei höchsten Wellenzahlen) behalten beim Übergang von Modell 1 zu 2 ihr Aussehen im wesentlichen bei. Die Zuordnung von  $\nu_1$  und  $\nu_2$  zu den Linien 512 und 763  $\text{cm}^{-1}$  und ihre Schwingungsformen dürften ziemlich gesichert sein. Die Schwingungsformen der drei anderen sind noch etwas fraglich, insbesondere die der Linie 1380  $\text{cm}^{-1}$ . Wie man aus dem Vergleich der Formen in Modell 1 und 2 erkennt, sind diese gegenüber Änderungen der Kraftkonstanten sehr instabil und sie können sich daher bei weiterer Variation der Kraftkonstanten noch ändern. Diese Variation kann man sukzessive so weiterführen, daß die berechneten Eigenschwingungen mit gemessenen RAMAN-Linien beliebig nahe zusammenfallen\*. Die Berücksichtigung der Kopplung der C—C und C—H-Schwingungen und die Berechnung der  $B_{1g}$ -Schwingungen würde sowohl eine Erweiterung des Valenzkraftmodells durch Einführung weiterer Kraftkonstanten, als auch eine gewisse Kontrolle für die Richtigkeit des gewählten Modelles ermöglichen. Diesbezügliche Rechnungen sind im Gange.

### Zusammenfassung

1. Das RAMAN-Spektrum von Naphthalinkristallpulver sehr hohen Reinheitsgrades wurde unter Verwendung von Interferenzfilter mit den zwei Erregerlinien 4358 und 4047 Å aufgenommen. Es ergaben sich 26 „gesicherte“ und 4 „fragliche“ RAMAN-Linien.

2. Der Vergleich unseres Spektrums mit den neuerdings von anderen Autoren aufgenommenen Spektren ergibt:

a) Zwei von unseren „fraglichen“ Linien gehören nicht zum Schwingungsspektrum von Naphthalin. Eine Linie dagegen gehört zum Schwingungsspektrum und eine weitere bleibt fraglich.

b) Drei schwache Linien treten nur bei unseren Kristallpulverspektren auf, zwei andere schwache Linien kommen nur in den Spektren der Schmelze vor. Vermutlich handelt es sich hier um verbotene Linien, die infolge Störung der Symmetrie im Kristallgitter- bzw. Flüssigkeitsverband auftreten können.

3. Anhaltspunkte für die Zuordnung der RAMAN-Linien zu bestimmten Rassen lassen sich gewinnen aus der Intensität und dem Depolarisationsgrad der RAMAN-Linien, aus ihrem Verhalten bei vollständiger Deuterierung und aus der TELLER-REDLICHschen Produktregel. Es ist ziemlich sicher, welche RAMAN-Linien den totalsymmetrischen Schwingungen zuzuordnen sind. Schwierigkeiten bereitet das Auftreten von

\* Ein hierzu entwickeltes Rechenverfahren wird in einer späteren Arbeit veröffentlicht.



Linien mit „gemischtem Charakter“, bei denen C—C und C—H-Schwingungen miteinander gekoppelt sind.

4. Für die totalsymmetrischen Schwingungen wurde eine *Modellrechnung* durchgeführt unter Vernachlässigung der Kopplung von C—C und C—H-Schwingungen und unter Zugrundelegung des Valenzkraftsystems. In einem 1. Modell wurden die Kraftkonstanten des Benzols verwendet. In einem 2. Modell wurde durch Abänderung der Kraftkonstanten eine bessere Übereinstimmung mit gemessenen Linien erzielt. Die Formen der C—C-Gerüstschwingungen beider Modelle wurden berechnet.

Dem Vorstand des I. Physikalischen Instituts der Universität München, Herrn Professor W. GERLACH, danken wir für die Bereitstellung der Hilfsmittel des Instituts und für sein reges Interesse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Hilfe gedankt, welche sie Herrn Professor GERLACH für die Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung stellte.

### Literatur

- [1] ANANTHAKRISHNAN, R.: Proc. Indian Acad. Sci. **5**, 200, 1937. — [2] BENEL, H.: Thèse, Bordeaux 1940. — [3] BRANDMÜLLER, J.: Z. angew. Phys. **5**, 95 (1953). — [4] BRAUN, W. G., D. F. SPOONER u. M. R. FENSKE: Anal. Chem. **22**, 1074 (1950). — [5] CANALS, E., et P. PEYROT: C. R.-S. Acad. Sci. Paris **206**, 1179 (1938). — [6] GATTERER, A., u. J. JUNKES: Arc spectrum of iron. Specola Vaticana 1947. — [7] GOUBEAU, J., H. LUTHER, K. FELDMANN u. G. BRANDES: Chem. Ber. **86**, 214 (1953). — [8] HERZBERG, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure II. New York: van Nostrand Comp. 1954. — [9] KAHOVEC, L., K. W. F. KOHLRAUSCH, A. W. REITZ u. J. WAGNER: Z. phys. Chem. Abt. B **39**, 431 (1938). — [10] KOHLRAUSCH, K. W. F.: Der SMEKAL-RAMAN-Effekt, Erg.-Bd. Berlin: Springer 1938. — [11] KOHLRAUSCH, K. W. F.: Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Bd. 9/VI. 1943. — [12] KOHLRAUSCH, K. W. F., u. R. SEKA: Chem. Ber. **71**, 1556 (1938). — [13] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. 1/IV, S. 221. 1955. — [14] LIPPINCOTT, E. R., and E. J. O'REILLY jr.: J. Chem. Physics **23**, 238, (1955). — [15] LUTHER, H.: Z. Elektrochem. **52**, 210 (1948). — [16] LUTHER, H.: Abh. Braunsch. wiss. Ges. **1**, 33 (1949). — [17] LUTHER, H., u. B. HAMPEL: Z. phys. Chem. Abt. A **202**, 390 (1954). — [18] LUTHER, H., u. CH. REICHEL: Z. phys. Chem. Abt. A **195**, 103 (1950). — [19] MANNEBACK, C.: J. Chim. physique **46**, 49 (1949). — [20] MCCLELLAN, A. L., and G. C. PIMENTEL: J. Chem. Physics **23**, 245 (1955). — [21] NEDUNGADI, T. M. K.: Proc. Indian Acad. Sci. A **15**, 376 (1942). — [22] OPLER, A.: J. Opt. Soc. Amer. **41**, 349 (1951). — [23] PERSON, W. B., G. C. PIMENTEL und O. SCHNEPP: J. Chem. Physics **23**, 230 (1955). — [24] PIMENTEL, G. C., A. L. MCCLELLAN, W. B. PERSON und O. SCHNEPP: J. Chem. Physics **23**, 234 (1955). — [25] PLACZEK, G. in MARX, E.: Handbuch der Radiologie, Bd. VI, Teil II. Leipzig 1934. — [26] RANK, D. H., and J. S. MCCARTNEY: J. Opt. Soc. Amer. **38**, 279 (1948). — [27] REDLICH, O.: Z. phys. Chem. Abt. B **28**, 371 (1935). — [28] ROLLWAGEN, W.: Optik **5**, 395 (1949). — [29] SAKSENA, B. D.: Proc. Indian Acad. Sci. **8**, 73 (1938). — [30] STEIN, M. v., A. MASCHKA, F. WOLLRAB u. W. GNILSEN: Z. phys. Chem. Abt. A **201**, 261 (1952). — [31] TELLER, E.: Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Bd. 9/II, S. 142. 1934. — [32] TELLER, E.: Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Bd. 9/II, S. 184. 1934. — [33] WOLF, H. CH.: Z. Naturforsch. **10a**, 3, 244, 270 (1955). — [34] WOLF, H. CH., u. H. P. DEUTSCH: Naturwiss. **41**, 425 (1954). — [35] Siehe ZURMÜHL, R.: Matrizen. Berlin: Springer 1950.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Sydney, Australien

## Schalenmodellkoppelung und Polarisation von STRIPPING-Protonen

Von  
O. HITTMAIR

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 2. November 1955)

Die Polarisation der Protonen einer ( $d,p$ )-Reaktion wird unter Zugrundelegung allgemeiner Zwischenkoppelung des eingefangenen Neutrons berechnet. In der numerischen Berechnung der Polarisation von  $N^{13}(d,p)N^{14}$ -Protonen wird der allgemeine Ausdruck angenähert, indem die Wechselwirkung Kern—Proton auf reine Potentialstreuung beschränkt wird. Die obere Grenze  $\frac{1}{3}$  des absoluten Werts der Polarisation ist jedoch auf jeden Fall streng gültig.

### 1. Einleitung

Die Koppelungsart im Schalenmodell eines Kerns bewirkt vor allem eine bestimmte Lage der Energieniveaus dieses Kerns. Es zeigt sich dabei [19], daß für leichte Kerne weder reine  $jj$ - noch  $LS$ -Koppelung den beobachteten Niveaus Rechnung tragen kann, sondern eine Kopplungsart, die zwischen diesen beiden Extremen liegt, die Zwischenkoppelung. Für schwere Kerne nähert sie sich immer mehr der  $jj$ -Koppelung.

Die Koppelungsart spielt aber auch in dynamischen Problemen eine Rolle: in der Wirkungsquerschnittberechnung von Kernreaktionen, soweit sich diese im Gültigkeitsbereich des Schalenmodells abspielen. Extreme Koppelung wurde von CHRISTY [4] für die Winkelverteilung von Reaktionen leichter Kerne berücksichtigt. Natürlich muß aber die Koppelungsart absorbiert und emittierter Teilchen nicht nur die richtige Winkelverteilung liefern, sie muß auch die Niveaus des Kerns gut wiedergeben. Es wird also für leichte Kerne im allgemeinen Zwischenkoppelung zu verwenden sein. Dies wurde für Deuteron-STRIPPING-Reaktionen [1] und STRIPPING-Winkelkorrelationen [6] durchgeführt.

Dabei erweist sich die explizite Konstruktion der Schalenmodellwellenfunktionen als notwendig. Sie erfolgt durch Diagonalisieren der Zentral- und der Spin-Bahn-Wechselwirkungsmatrix, wodurch die richtigen Linearkombinationen der entarteten ungestörten Funktionen gefunden werden. Der Koppelungsparameter  $\zeta$  bestimmt das relative Gewicht der beiden Wechselwirkungsmatrizen, von denen die eine für  $LS$ -, die andere für  $jj$ -Koppelung verantwortlich ist.

Mit den Wellenfunktionen der Kernniveaus wird dann der angulare Teil der reduzierten Breiten berechnet, die für Absorption und Emission maßgebend sind. Da sich die Kenntnis der Wellenfunktionen aber nur auf den angularen spin- und winkelabhängigen Teil beschränkt, bleibt auch der radiale Teil der reduzierten Breite ein unbekannter Parameter. Es ist jedoch möglich, ihn zu eliminieren, indem man sich auf Aussagen beschränkt, die nur vom angularen Teil abhängig sind. Hierher gehören die Winkelkorrelationen reiner Multipole, in denen der radiale Teil als Proportionalitätsfaktor gekürzt werden kann. Im Falle einer STRIPPING-Reaktion ist diese Sachlage durch Beobachtung einer gegebenenfalls vom Kern anschließend emittierten  $\gamma$ -Strahlung gegeben [6].

Eine andere Möglichkeit ist die Beobachtung der Polarisierung ausgehender Teilchen einer Deuteron-STRIPPING-Reaktion. Für die Korrelation ist man in diesem Falle nicht auf eine nachträgliche ungestörte  $\gamma$ -Strahlung angewiesen, sondern setzt die Spinrichtung der ausgehenden Teilchen selbst in Beziehung zu ihrer Winkelverteilung.

Wie NEWNS [12] feststellte sind die ausgehenden Protonen einer ( $d,p$ )-STRIPPING-Reaktion für bestimmte Richtungen mehr oder weniger polarisiert, wenn man annimmt, daß der Kern für Protonen undurchlässig ist. BUTLERS Theorie [3], in der jede Wechselwirkung der befreiten Protonen vernachlässigt wird, ergibt keine Polarisierung. Diese folgt erst aus Theorien [13], [7], in denen die Proton-Kern-Wechselwirkung berücksichtigt und dieser somit nicht mehr vollkommen durchlässig ist. Diese Wechselwirkung wird am besten in TOBOCMANS Theorie [13] wiedergegeben. Die numerische Berechnung der Ergebnisse macht aber wieder Näherungsmethoden oder die Verwendung größerer Rechenmaschinen notwendig [14].

HOROWITZ und MESSIAH [7] machen die Annahme, daß sich die Wechselwirkung der befreiten Protonen mit dem Kern als reine Potentialstreuung äußert, daß also der Kern für die Protonen eine vollkommen reflektierende Kugel darstellt. Dies ist sicher eine Übereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse, und es ist von vornherein nicht sicher, ob sie bessere Wirkungsquerschnitte zu liefern imstande ist als die Theorie BUTLERS. Die Methode bietet jedoch ein verhältnismäßig handliches Beispiel, die Polarisationskurve einer STRIPPING-Reaktion wirklich zu berechnen [8].

Die bisherigen Behandlungen der Polarisierung von STRIPPING-Protonen [8], [12] nehmen eine  $jj$ -Koppelung der eingefangenen Neutronen an. Dies ist im allgemeinen für leichte Kerne nicht zutreffend. In dieser Arbeit wird die Berechnung auf Grund der allgemeinen Zwischenkoppelung durchgeführt. Es zeigt sich, daß allein der angulare Teil der reduzierten Breite bei einem einzigen  $l$ -Wert der eingefangenen Neutronen für die Polarisierung der Protonen maßgebend ist.

## 2. Der $(dp)$ -Wirkungsquerschnitt

Wenn wir für den Augenblick für alle an der  $(dp)$ -Reaktion beteiligten Teilchen einen Spin Null annehmen, ergibt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt für die ausgehenden Protonen nach [13] als

$$\sigma(\vec{k}_p) = \frac{[1 + m/(m + m_0)]^{-1}}{(1 + m/m_0)(1 + m_d/m_0)} \frac{m_d m^2 k_p}{2\pi^2 \hbar^6 r_0 k_d} \left| \sum_{lm} \frac{\gamma_l}{h_l^{(1)}(\vec{k}_n r_0)} B_l^m \right|^2. \quad (1)$$

$\vec{k}_d, \vec{k}_p$  sind die Wellenvektoren der einlaufenden Deuteronen und der auslaufenden Protonen.  $m, m_d, m_0$  bedeuten Nukleon-, Deuteron- und Anfangskernmasse.  $\gamma_l^2$  ist der radiale Teil der reduzierten Breite. (Der angulare Teil ergibt sich erst bei Berücksichtigung des Spins.)  $h_l^{(1)}$  ist die sphärische HANKEL-Funktion erster Art, und  $\hbar^2 k_n^2 (m + m_0) / 2mm_0$  ist die Energie des eingefangenen Neutrons, auf das sich auch die Quantenzahl  $l$  bezieht.  $r_0$  ist der effektive Radius des Anfangskerns.

Mit dem Nullbereichpotential für die Neutron-Proton-Wechselwirkung  $V_{np} = -\frac{\hbar^2 \sqrt{8\pi\alpha}}{m} \delta(\vec{r}_p - \vec{r}_n)$ , wo  $\hbar^2 \alpha^2 / m$  die Bindungsenergie des Deuterons darstellt, ergibt sich für  $B_l^m$

$$B_l^m = -\frac{\hbar^2 \sqrt{8\pi\alpha}}{m} \int_{r_0}^{\infty} d\vec{r} h_l^{(1)}(k_n r) Y_l^{-m}(\Omega_r) \varepsilon^*(\vec{k}_p, \vec{r}) \psi_d\left(\vec{k}_d, \frac{m + m_0}{m_0} \vec{r}\right), \quad (2)$$

wobei sich  $l$  und die magnetische Quantenzahl  $m$  auf das Neutron beziehen und  $\vec{r}$  den Proton-Neutron-Ortsvektor darstellt.  $\varepsilon^*(\vec{k}_p, \vec{r})$  ist definiert als

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon^*(\vec{k}_p, \vec{r}) &= 4\pi \sum_{LM} i^{-L} Y_L^M(\Omega_{\vec{k}_p}) Y_L^{-M}(\Omega_r) \times \\ &\times e^{i\sigma_L(\eta_p)} \frac{F_L(\eta_p, k_p r) - \beta_{LM}^* H_L(\eta_p, k_p r)}{k_p r} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Hier ist  $\eta_p = Ze^2 m / \hbar^2 k_p$  und  $\sigma_L(\eta_p) = \arg \{I'(L + 1 + i\eta_p)\}$ .  $L$  und  $M$  beziehen sich auf das Proton.  $F_L$  und  $G_L$  sind definiert als reguläre und irreguläre Lösung der Differentialgleichung

$$\left\{ \frac{d^2}{d\varrho^2} + \left[ 1 - \frac{2\eta}{\varrho} - \frac{L(L+1)}{\varrho^2} \right] \right\} F_L(\eta, \varrho) = 0.$$

$$H_L(\eta, \varrho) = F_L(\eta, \varrho) - iG_L(\eta, \varrho).$$

$\beta_{LM}^*$  ist definiert als

$$\left. \begin{aligned} \beta_{LM}^* &= \left\{ \left[ \frac{\partial}{\partial r} \frac{F_L(\eta_p, k_p r)}{k_p r} - \frac{F_L(\eta_p, k_p r)}{k_p r} \frac{\partial}{\partial r} \log \varphi_{LM}(r) \right] \times \right. \\ &\times \left. \left[ \frac{\partial}{\partial r} \frac{H_L(\eta_p, k_p r)}{k_p r} - \frac{H_L(\eta_p, k_p r)}{k_p r} \frac{\partial}{\partial r} \log \varphi_{LM}(r) \right]^{-1} \right\}_{r=r_0}, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

wo  $\varphi_{LM}(r)$  die  $(LM)$ -Komponente der Wellenfunktion für die entsprechende Streuung freier Protonen ist, so daß z.B. nach der Kontinuum-

theorie für Kernreaktionen [2]  $\left[ \frac{\partial}{\partial r} \log \varphi_{LM}(r) \right]_{r_0} = \frac{-(1+iKr_0)}{r_0}$  wird, wo  $K = (10^{-26} \text{ cm}^{-2} + k_p^2)^{\frac{1}{2}}$ .  $\psi(\vec{k}_d, \vec{x})$  beschreibt die Schwerpunktsbewegung der einlaufenden und gestreuten Deuteronen:

$$\psi_d(\vec{k}_d, \vec{x}) = 4\pi \sum_{\lambda\mu} i^\lambda Y_{\lambda}^{-\mu}(\Omega_{k_d}) Y_{\lambda}^{\mu}(\Omega_x) e^{i\sigma_{\lambda}(\eta_d)} \frac{F_{\lambda}(\eta_d, k_d x) - \delta_{\lambda\mu} H_{\lambda}(\eta_d, k_d x)}{k_d x}. \quad (5)$$

Funktionen und Parameter in (5) sind denen in (3) vollkommen analog, nur daß das Deuteron die Stelle des Protons einnimmt.

$\delta_{\lambda\mu}$  für die Streuung der Deuteronen entspricht also  $\beta_{LM}$ . Der Wert dieser Parameter ist abhängig von der Annahme einer speziellen Streuungsform der Deuteronen bzw. Protonen am Kern.

In der Theorie von HOROWITZ und MESSIAH [7] erfolgt keine Deuteronenstreuung am Anfangskern. Dieser ist jedoch vollkommen reflektierend für die Protonen. Die COULOMB-Kräfte sind vernachlässigt. Unter diesen Umständen ist  $\delta_{\lambda\mu} = 0$  und  $\beta_{LM}^* = j_L(k_p r_0)/h_L^{(1)}(k_p r_0)$ .  $j_L$  ist die sphärische BESSEL-Funktion.  $\psi_d$  wird zur ebenen Welle:

$$\psi_d(\vec{k}_d, \vec{x}) = e^{i\vec{k}_d \vec{x}} \quad (6)$$

und  $\varepsilon^*(\vec{k}_p, \vec{r})$  nimmt die Form

$$\varepsilon^*(\vec{k}_p, \vec{r}) = e^{-i\vec{k}_p \vec{r}} \sum_L i^{-L} \frac{j_L(k_p r_0)}{h_L^{(1)}(k_p r_0)} Y_L^M(\Omega_{k_p}) Y_L^{-M}(\Omega_r) h_L^{(1)}(k_p r) \quad (7)$$

an. (6) und (7) ergeben  $B_l^m$  mittels (2).

### 3. Berücksichtigung von Spin und Koppelung

Bei Berücksichtigung der Spins und isotopen Spins wird das Quadrat in (1) infolge der Orthogonalität der CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten zu

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{\substack{lms\ m_s \\ M\ \mu_d\ \mu_n}} (T_0^{\frac{1}{2}} M_{T_0} - \frac{1}{2} |T M_T|^2 (s_p s_n \mu_d - \mu_n \mu_n | s_d \mu_d)^2 (s_n J_0 \mu_n m_s - \mu_n | s m_s)^2 \times \\ & \times (s l m_s m | J M)^2 \beta_s^2 \gamma_l^2 |B_l^m|^2 h_l^{(1)}(k_n r_0)^{-2} \\ & = \sum_{lsm} \gamma_l^2 \beta_s^2 h_l^{(1)}(k_n r_0)^{-2} |B_l^m|^2 (T_0^{\frac{1}{2}} M_{T_0} - \frac{1}{2} |T M_T|^2) \frac{2J+1}{2(2J_0+1)(2l+1)}. \end{aligned} \right\}$$

Spin- und isotope Spinquantenzahlen des Anfangskerns tragen den Index Null.  $\sum_s \beta_s^2$  stellt den angularen Teil der reduzierten Breite dar und läßt sich bei Annahme einer bestimmten Koppelung im Schalenmodell berechnen. Für Zwischenkoppelung ergibt sich, wenn man von LS-Funktionen ausgeht [1], [6]:

$$\left. \begin{aligned} \beta_s &= \sqrt{n} \sum_{\alpha L S \alpha_0 L_0 S_0} C_{\alpha L S}^{JT}(\zeta) C_{\alpha_0 L_0 S_0}^{J_0 T_0}(\zeta_0) \langle \alpha L S T | \alpha_0 L_0 S_0 T_0 \rangle \\ & \quad (-)^{L_0+l-L} U(L_0 S_0 s \frac{1}{2}, JS) U(l L_0 JS, Ls). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$



$s$  bezeichnet wie in (8) den Kanalspin  $J_0 \pm \frac{1}{2}$ .  $n$  ist die Nukleonenanzahl des Endkerns. Die Partition  $\alpha$  beschreibt die Raumsymmetrie der  $LS$ -Wellenfunktionen, deren Linearkombinationen mit Koeffizienten  $C$  die Zwischenkoppelungs-Wellenfunktionen ergeben. Diese Koeffizienten erhält man beim Diagonalisieren der Summe von Zentralwechselwirkungsmatrix  $H_1$  und Zwischenkoppelungsparameter  $\zeta \times$  Spin-Bahn-Wechselwirkungsmatrix  $H_2$ . Es folgt in (9) der Koeffizient fraktionellen Ursprungs [11]. Die  $U$  sind normalisierte RACAH-Koeffizienten.

Nach dem Einsetzen von (8) in (1) ist der radiale Teil  $\gamma_i^2$  der reduzierten Breite immer noch ein aus dem Experiment zu bestimmender Parameter. Er kürzt sich jedoch weg beim Berechnen der Polarisation der ausgehenden Protonen, wenn das Neutron mit einem wohlbestimmten  $l$  vom Anfangskern eingefangen wird.

#### 4. Die Polarisation der Protonen

An Stelle der formalen Kanalspins  $s = J \pm \frac{1}{2}$  in (8) mit den statistischen Gewichten  $\beta_s^2$  kann man ebenso gut formale Spins  $j = l \pm \frac{1}{2}$  einführen, über die mit Gewichten  $\beta_j^2$  summiert wird. Nach Ersetzen der  $s$ -CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten in (8) durch die entsprechenden  $j$ -CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten erhält man dasselbe Ergebnis, da  $\sum_s \beta_s^2 = \sum_j \beta_j^2$ .  $\beta_s$  und  $\beta_j$  hängen zusammen durch

$$\beta_s = \sum_s (-)^{J_0 + \frac{1}{2} - s} U(l \frac{1}{2} J J_0, j s) \beta_j. \quad (10)$$

Fixiert man in den  $j$ -CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten die magnetische Quantenzahl des Protons als  $+\frac{1}{2}$ , so wird (1) zum Wirkungsquerschnitt  $\sigma_+$  der Protonen mit Spinrichtung parallel zur Richtung  $[\vec{k}_a \times \vec{k}_p]$ .  $\sigma_-$  erhält man bei fixierter magnetischer Quantenzahl  $-\frac{1}{2}$  für Protonen mit antiparalleler Spinrichtung. Die Polarisation  $P$  ist definiert als

$$P = \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\sigma_+ + \sigma_-}. \quad (11)$$

Wenn nun  $j_1 = l + \frac{1}{2}$  und  $j_2 = l - \frac{1}{2}$  bedeuten, und nur ein  $l$  in der Reaktion vorkommt, ergibt sich  $P$  als

$$P = \left( \frac{\beta_{j_1}^2}{2j_1 + 1} - \frac{\beta_{j_2}^2}{2j_2 + 1} \right) (\beta_{j_1}^2 + \beta_{j_2}^2)^{-1} \frac{2}{3} \frac{\sum_m m |B_l^m|^2}{\sum_m |B_l^m|^2}. \quad (12)$$

Der Polarisationseffekt ist offenbar am deutlichsten für reine  $jj$ -Koppelung des eingefangenen Neutrons, da dann nur  $j_1$  oder  $j_2$  in Erscheinung tritt. Der absolute Wert von  $P$  hat aber auch in diesem günstigsten Fall (nur  $j_2$  verwirklicht) die obere Grenze  $\frac{1}{3}$ .

### 5. Die Polarisation der $N^{13}(dp)N^{14}$ -Reaktion

Folgende  $LS$ -Wellenfunktionen kommen für die Grundzustände von  $N^{13}$  und  $N^{14}$  in Frage:

	$2T+1, 2S+1 L_J^{(2)}$				
$N^{13}$	$22P_{\frac{1}{2}}^{[411]}$	$22P_{\frac{3}{2}}^{[432]}$	$24P_{\frac{3}{2}}^{[432]}$	$24D_{\frac{3}{2}}^{[432]}$	$22S_{\frac{1}{2}}^{[331]}$
$N^{14}$	$13S_1^{[442]}$	$13D_1^{[412]}$	$11P_1^{[433]}$		

Die Zentralwechselwirkung sei durch ROSENFELD's Sättigungspotential gegeben:

$$H_1 = \sum_{i < j} V(r_{ij}) (0,1 + 0,23 \vec{\sigma}_i \vec{\sigma}_j) \vec{\tau}_i \vec{\tau}_j.$$

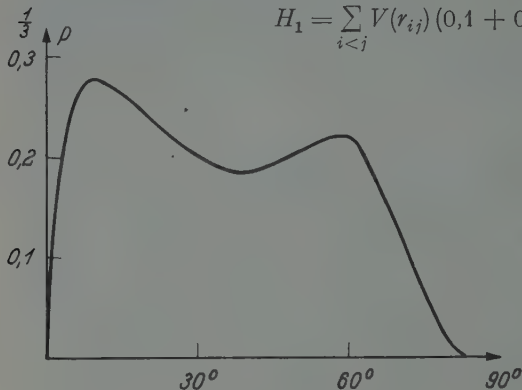


Fig. 1. Polarisation von  $N^{13}(dp)N^{14}$ -Protonen

ELLIOT et al. [5] geben eine Form für  $p$ -Schalenkerne an.  $L/K$  wird wie üblich gleich 6 gesetzt [9].

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist

$$H_2 = \sum_i a(r_i) \vec{s}_i \vec{l}_i.$$

Gemäß dem Energieniveauschema wählen wir  $\zeta = \zeta_0 = 5$ .

Mit den Näherungsannahmen von HOROWITZ und MESSIAH [9], [11], d.h. mit (6) und (7) für  $B_l^m$  ergibt sich für  $P$  aus (12) bei  $Q = 4,36$  MeV,  $E_d = 2,77$  MeV und  $r_0 = 5,03 \times 10^{-13}$  cm die abgebildete Polarisationskurve. Da nur eine ziemlich grobe Näherung von (2) auf diese Weise erreicht wird, darf man sich keine genaue quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment erwarten. Die Beschränkung des absoluten Werts von  $P$  auf Werte  $\leq \frac{1}{3}$  ist jedoch in aller Strenge gültig.

### Literatur

- [1] AUERBACH, T., and J. B. FRENCH: Phys. Rev. **98**, 1276 (1955). — [2] BLATT J. M., and V. F. WEISSKOPF: Theoretical Nuclear Physics. New York 1952. — [3] BUTLER, S. T.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **208**, 559 (1951). — [4] CHRISTY, R. F.: Phys. Rev. **89**, 839 (1953). — [5] ELLIOT, J. P., J. HOPE and H. A. HAHN: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., Ser. A **246**, 241 (1953). — [6] HITTMAIR, O.: Z. Physik (im Druck). — [7] HOROWITZ, J., and A. L. M. MESSIAH: J. Phys. Radium **14**, 695 (1953). — [8] HOROWITZ, J., and A. L. M. MESSIAH: J. Phys. Radium **14**, 731 (1953). — [9] HUMMEL, H. H., and D. R. INGLIS: Phys. Rev. **81**, 910 (1951); **83**, 1078 (1951). — [10] INGLIS, D. R.: Rev. Mod. Phys. **25**, 390 (1953). — [11] JAHN H. A., and H. VAN WIERINGEN: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **209**, 502 (1951). — [12] NEWNS, H. C.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **66**, 477 (1953). — [13] TOBOCMAN, W.: Phys. Rev. **94**, 1655 (1954). — [14] TOBOCMAN, W., and M. H. KALOS: Phys. Rev. **97**, 132 (1955).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

## Die Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens von Cu, Ag, Au, Al und Ni\*

Von

DIETER HEINZE\*\*

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. Dezember 1955)

Die Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens von Cu, Ag, Au, Al und Ni wird im Sichtbaren zwischen  $-150$  und  $+100^{\circ}\text{C}$  untersucht. Die angewendete Methode macht Gebrauch von der hohen Zahl von Reflexionen, welche mit der Lichtfortpflanzung in einem tiefen Spalt verbunden ist. Bei Ag erhöht sich bei den Wellenlängen  $\lambda = 578$  und  $546\text{ m}\mu$  mit fallender Temperatur das Reflexionsvermögen, was durch den Einfluß freier Elektronen gedeutet wird. Die experimentellen Ergebnisse stimmen befriedigend mit den aus der Theorie des anomalen Skineffektes abgeleiteten Werten überein. Bei Cu, Au, Al und Ni ist ein temperaturabhängiger Einfluß der freien Elektronen auf das Reflexionsvermögen nicht nachweisbar. Die theoretische Abschätzung der Intensitätsänderungen, die bei diesen Metallen zu erwarten sind, ergibt Werte unter der experimentellen Nachweisgrenze, so daß sich Experiment und Theorie nicht widersprechen. Bei Al stehen Experiment und Theorie nur in Einklang, wenn die Zahl der freien Elektronen pro Atom kleiner als 1 angenommen wird. Für Cu ergibt sich bei der Wellenlänge  $\lambda = 546\text{ m}\mu$  eine Änderung des Reflexionsvermögens mit der Temperatur, die nicht durch den Einfluß freier Elektronen erklärt werden kann, sondern wahrscheinlich von Absorptionsübergängen aus dem  $d$ -Band in unbesetzte Zustände des Leitfähigkeitsbandes herrührt.

### 1. Ziel der Arbeit

Das sichtbare Spektrum stellt für die Edelmetalle (Cu, Ag, Au) hinsichtlich der Absorption ein Übergangsgebiet dar; zu der Beschleunigungsabsorption freier Elektronen, die bei niederen Frequenzen allein eine Rolle spielt, treten Absorptionsbänder, welche durch Elektronenübergänge zwischen zwei Energiebändern verursacht werden (Quantenabsorption) [38]. Das Verhalten der optischen Konstanten im Sichtbaren und nahen Ultrarot außerhalb von Absorptionsbändern wurde theoretisch zuerst von MOTT und ZENER [27] behandelt.

Messungen des Absorptionsvermögens bei Zimmertemperatur und tiefen Temperaturen im nahen Ultrarot [20], [31], [44] zeigten jedoch übereinstimmend Abweichungen von der MOTT-ZENER-Theorie im Sinne

\* Dissertation Heidelberg 1954.

\*\* Jetzt Meß- und Prüfabteilung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen a. Rh.

stärkerer Absorption. Diese Diskrepanz wächst mit fallender Temperatur stark an und erreicht bei der Temperatur des flüssigen Heliums über zwei Zehnerpotenzen. Im Sichtbaren waren keine ausreichenden experimentellen Unterlagen zur Prüfung der Theorie vorhanden, da FUJIOKA und WADA [11] und MARTIN [23] sowie einige ältere Arbeiten [8] lediglich das Verhalten der Edelmetalle am langwelligen Ende der Quantenabsorption beobachteten. Auch bei der nach der Durchführung dieser Arbeit erschienenen Veröffentlichung von JOOS und KLOPPER [17] war die Temperaturabhängigkeit der Quantenabsorption Gegenstand der Untersuchung.

Die Abweichungen zwischen der MOTT-ZENER-Theorie und den Experimenten im Ultraroten [20], [31], [44] konnten weitgehend durch DINGLE [5], [6] geklärt werden. DINGLE leitet aus der von REUTER und SONDHEIMER [34] entwickelten Theorie des anomalen Skineffektes sowohl im Sichtbaren als auch im Ultraroten Formeln für den der Messung gut zugänglichen Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten ab. Die Berücksichtigung der inneren Reibung der Leitungselektronen durch BENTHEIM und KRONIG [1] brachte eine weitere Verbesserung der Theorie.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war die Prüfung der theoretischen Voraussagen im sichtbaren Teil des Spektrums. Hierbei ist folgendes zu berücksichtigen:

In die Berechnung der optischen Konstanten geht der spezifische elektrische Widerstand ein. Der spezifische Widerstand der für die Reflexion und Absorption maßgebenden Oberflächenschicht ist infolge von Verunreinigungen und sonstigen Gitterstörungen wesentlich größer als im Innern des Metalls [45]. Deshalb darf eine Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Absolutwerte des Brechungs- und Absorptionsindex oder des Reflexionsvermögens nicht erwartet werden, wenn man zur Berechnung den spezifischen Widerstand des massiven Metalls benutzt. Da andererseits der Oberflächenwiderstand elektrischen Messungen nicht direkt zugänglich ist, scheidet also ein Vergleich von Theorie und Experiment an Hand der Absolutwerte der optischen Konstanten aus.

Nach der MATTHIESSENSchen Regel wirken sich Verunreinigungen im Metall als temperaturunabhängiger spezifischer Zusatzwiderstand aus. In der Nähe der Metalloberfläche ändert sich dieser Zusatzwiderstand mit der Entfernung von der Oberfläche. Der Zusatzwiderstand der bei der Reflexion wirksamen Schicht kann deshalb nur dann temperaturunabhängig sein, wenn sich die Dicke dieser Schicht mit der Temperatur nicht ändert, d.h. die Eindringtiefe der Welle für alle Temperaturen die gleiche ist. Temperaturunabhängige Eindringtiefe im sichtbaren Spektralgebiet ist aber gerade die Vorhersage der Theorie. Man kann demnach auf Grund der MATTHIESSENSchen Regel, die im

allgemeinen gut erfüllt ist, schließen, daß bei Temperaturunabhängigkeit der Eindringtiefe die thermischen Änderungen der spezifischen Widerstände von Oberflächenschicht und massivem Metall gleich sein müssen. Die Änderungen der optischen Konstanten mit der Temperatur lassen sich also sinnvoll berechnen und mit dem Experiment vergleichen.

Die DINGLESchen Rechnungen beschränken sich auf das optische Verhalten der Metalle außerhalb von Absorptionsbändern. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit die Edelmetalle und hier insbesondere Ag untersucht.

Neben den Edelmetallen interessierten aus der Gruppe der mehrwertigen Elemente die grau reflektierenden Metalle Al und Ni. Bei diesen erwartet man im Sichtbaren wegen der geringen Zahl freier Elektronen pro Atom und wegen des starken Einflusses der Quantenabsorption keine oder nur geringe Änderungen des Reflexionsvermögens mit der Temperatur, vorausgesetzt, daß die Quantenabsorption temperaturunabhängig ist. An Al konnte von SQUIRE [39] keine Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens beobachtet werden. Die neueren Messungen an Ni sind widersprechend und ergaben für Wellenlängen zwischen  $0,58$  und  $1,25\mu$  teils Temperaturunabhängigkeit [41], teils kleine positive Temperaturkoeffizienten des Reflexionsvermögens [2], [16], [30], [33], [39], [43].

## 2. Methode der Untersuchung

Die zu erwartenden Änderungen des Reflexionsvermögens infolge thermischer Änderungen der optischen Konstanten sind sehr klein. Da sich unter diesen Umständen die relative Änderung des Amplitudenquadrates einer Welle bei  $M$ -facher Reflexion auf das  $M$ -fache erhöht, wird von dem Dämpfungsverhalten von Rohrwellen in einem tiefen Spalt Gebrauch gemacht.

Die  $E$ -Wellen und die LECHER-Welle werden im tiefen Spalt sehr viel stärker gedämpft als die  $H$ -Wellen. Da sich fernerhin bei den  $H$ -Wellen im Gegensatz zu den  $E$ -Wellen und der LECHER-Welle auch im Sichtbaren die endliche Leitfähigkeit der Spaltbacken nur als vernachlässigbare Störung der bei idealer Leitfähigkeit im Spalt herrschenden Feldverteilung auswirkt [14] und deshalb die  $H$ -Wellen durch Zickzack-Reflexion gewöhnlicher ebener Wellen beschrieben werden können [15], wird im Experiment nur mit  $H$ -Wellen gearbeitet, d.h. in optischer Ausdrucksweise mit linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zu den Spaltwänden liegt.

Um von der Änderung des Amplitudenquadrates am Spaltausgang auf die thermische Änderung der optischen Konstanten schließen zu können, darf nur *eine*  $H$ -Welle Energie übertragen. Es liegt nahe, den Spalt so eng zu machen, daß sich nur die Grundwelle ausbreiten kann.



Dies ist aber experimentell nicht möglich. Der Spalt ist vielmehr so breit, daß mehrere Wellen existieren können.

Durch Einstrahlung praktisch parallel zur Spaltachse und wegen der mit wachsender Ordnungszahl rasch zunehmenden Dämpfung der  $H$ -Wellen läßt sich jedoch bei hinreichender Tiefe des Spaltes die Grundwelle isolieren. Die geforderte Eliminierung aller störenden Wellen durch geeignete Anregung und Dämpfung kann mit Hilfe des Beugungsbildes des tiefen Spaltes leicht kontrolliert werden [13], [14].

Die Temperatur der untersuchten Metallschichten wurde zwischen  $-150$  und  $+100^\circ\text{C}$  variiert. Die Metallschichten befanden sich während der Untersuchung im Hochvakuum. Die Strahlungsintensität (Energie pro Zeit und Fläche) am Ausgang des tiefen Spaltes wurde auf photographischem Wege relativ zu der Strahlungsintensität eines Umwegstrahls gemessen. Die Temperaturänderungen verursachen thermische Änderungen der Spaltgeometrie. Zur Korrektur auf konstante Spaltgeometrie ist eine genaue Kenntnis der optischen Konstanten der untersuchten Metalle und insbesondere der Spaltbreite erforderlich. Die Spaltbreite und die optischen Konstanten wurden mit interferometrischen Methoden bestimmt.

### 3. Theoretische Grundlagen der Untersuchung

Zur Berechnung der Strahlungsintensität (je Sekunde und Flächeneinheit auffallende Energie) in der Spaltquerschnittsebene  $z=z_0$ ,  $I(x, y, z_0)$ , als Funktion der optischen Konstanten der Spaltbacken, der Spaltbreite und der Strahlungsintensität  $I(x, y, 0)$  am Spalteingang  $z=0$  wird die Dämpfung der Grundwelle vom magnetischen Typ im tiefen Spalt betrachtet. Der Spalt wird insofern idealisiert, als Störungen der Wellenausbreitung, welche durch die Anregung der Rohrwelle am Spalteingang oder durch die Abstrahlung am Spaltausgang ferner durch Inhomogenitäten im Spalt verursacht werden können, vorerst unberücksichtigt bleiben. Dann kann auf eine Untersuchung der Wellenausbreitung im tiefen Spalt zurückgegriffen werden [14].

In sehr guter Näherung ergibt sich dort in Gl. (42) für den Eigenwert  $\gamma$  der Randwertaufgabe, welcher mit der Fortpflanzungskonstante  $h$  und der Wellenzahl im Vakuum  $k$  durch die Beziehung  $h^2 = k^2 - \gamma^2$  verknüpft ist, im Falle der Grundwelle vom magnetischen Typ

$$\gamma = \pi/b + i 2\pi/b^2 k [(n - i n \kappa)^2 - \sin^2 \varphi]^{1/2}. \quad (1)$$

In Gl. (1) bedeuten  $b$  die Spaltbreite,  $i$  die imaginäre Einheit und  $n$  und  $\kappa$  den Brechungs- bzw. Absorptionsindex des Wandmaterials.  $\varphi$  ist der Einfallswinkel der beiden im Spalt hin und her reflektierten Transversalwellen, in welche die Grundwelle zerlegt werden kann. Die Zahl  $M$  der Reflexionen, welche diese beiden Teilwellen in einem Spalt der

Breite  $b$  und der Tiefe  $z_0$  erfahren, beträgt

$$M = (z_0/b) \operatorname{ctg} \varphi. \quad (2)$$

Der Einfallswinkel  $\varphi$  der beiden Teilwellen ist mit der Wellenlänge und der Spaltbreite durch die BRAGGSche Beziehung verknüpft:

$$\cos \varphi = q, \quad \sin \varphi = (1 - q^2)^{\frac{1}{2}} \quad \text{mit} \quad q = \lambda/2b. \quad (3)$$

Für den Imaginärteil der Fortpflanzungskonstante, die Dämpfungskonstante  $h_i$ , gilt ganz allgemein, vgl. [14], Gl. (39),

$$h_i = -\frac{1}{\sqrt{2}} \{ [(k^2 - \gamma_r^2 + \gamma_i^2)^2 + 4\gamma_r^2 \gamma_i^2]^{\frac{1}{2}} - (k^2 - \gamma_r^2 + \gamma_i^2) \}^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

$\gamma_r$  und  $\gamma_i$  sind der Real- bzw. Imaginärteil des Eigenwertes  $\gamma$ . Für gegebene optische Konstanten der Metalle und für vorgegebene Wellenlänge war die Spaltbreite so gewählt, daß stets galt:

$$(k^2 - \gamma_r^2 + \gamma_i^2)^2 \gg 4\gamma_r^2 \gamma_i^2$$

und

$$k^2 - \gamma_r^2 \gg \gamma_i^2.$$

Damit vereinfacht sich Gl. (4) wesentlich:

$$h_i = -\gamma_r \gamma_i [k^2 - \gamma_r^2]^{-\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

Da weiter bei den Versuchen  $k^2 \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  und  $\gamma_r^2 \approx 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , ferner  $(\gamma_r - \pi/b)/(\pi/b) \approx 10^{-2}$  war, kann in (5) unter der Wurzel  $\gamma_r = \pi/b$  gesetzt werden. Es ergibt sich also für die Dämpfungskonstante in sehr guter Näherung

$$h_i = -\gamma_r \gamma_i / k (1 - q^2)^{\frac{1}{2}}.$$

Im weiteren Verlauf der Rechnung wird von folgenden Abkürzungen Gebrauch gemacht:

$$A = n^2 - n^2 \kappa^2 - \sin^2 \varphi,$$

$$B = [(n^2 - n^2 \kappa^2 - \sin^2 \varphi)^2 + 4n^4 \kappa^2]^{\frac{1}{2}}$$

und

$$C = \{ [(n^2 - n^2 \kappa^2 - \sin^2 \varphi)^2 + 4n^4 \kappa^2]^{\frac{1}{2}} + n^2 - n^2 \kappa^2 - \sin^2 \varphi \}^{\frac{1}{2}}.$$

Mit diesen Abkürzungen und Gl. (1) folgt nach Umformung für die Dämpfungskonstante

$$h_i = -\pi^2 \sqrt{2} (C - 2 \sqrt{2} n^2 \kappa / k b B) / k^2 b^3 B (1 - q^2)^{\frac{1}{2}}.$$

Für die Strahlungsintensität an der Stelle  $z = z_0$  erhält man dann mit  $I(x, y, 0) \equiv I_0$

$$I(x, y, z_0) = I_0 \exp \left\{ -2 \sqrt{2} \pi^2 z_0 (C - 2 \sqrt{2} n^2 \kappa / k b B) / k^2 b^3 B (1 - q^2)^{\frac{1}{2}} \right\}.$$

Die Änderung der Strahlungsintensität an der Stelle  $z = z_0$  bei einer Temperaturänderung  $\Delta T = T_2 - T_1$  und damit verknüpfter Änderung der optischen Konstanten  $n$  und  $\kappa$  und der Spaltbreite  $b$  wird

$$\left. \begin{aligned} \Delta I &= I(b_2, n_2, \kappa_2) - I(b_1, n_1, \kappa_1) \\ &= I(b_2, n_1, \kappa_1) - I(b_1, n_1, \kappa_1) + [\Delta \kappa (\partial I / \partial \kappa) + \Delta n (\partial I / \partial n)]_{b_2, n_1, \kappa_1} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Die Änderung der Strahlungsintensität infolge einer Änderung der Spalttiefe war gegenüber den Fehlern, die bei der Bestimmung der mit Spaltbreiteänderungen verknüpften Änderungen der Strahlungsintensität auftraten, vernachlässigbar klein. Es interessiert die Änderung der Intensität durch Änderung der optischen Konstanten, die im weiteren Verlauf der Arbeit mit  $\Delta J$  bezeichnet wird. Mit Hilfe der Gln. (2) und (3) und unter Verzicht auf die Indizierung von  $n$  und  $\kappa$ , die immer bei der Temperatur  $T_1$  zu nehmen sind, ergibt sich dann explizit in erster Näherung für die allein durch Änderung der optischen Konstanten verursachte relative Intensitätsänderung:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta J(b_2, n_1, \kappa_1)}{I(b_2, n_1, \kappa_1)} &= \frac{1}{I(b_2, n_1, \kappa_1)} [\Delta \kappa (\partial I / \partial \kappa) + \Delta n (\partial I / \partial n)]_{b_2, n_1, \kappa_1} \\ &= \frac{2\sqrt{2} n^2 \kappa^2 M_2 \cos \varphi_2}{B^2} \left\{ \frac{2\sqrt{2} \cos \varphi_2}{\pi \kappa} \left[ 1 - \frac{4n^2 \kappa^2}{B^2} (2n^2 - A) \right] + \right. \\ &\quad \left. + (2n^2 - A) \left( \frac{2C}{B} - \frac{1}{C} \right) + \frac{B}{C} \right\} \frac{\Delta \kappa}{\kappa} + \\ &\quad + \frac{2\sqrt{2} n^2 M_2 \cos \varphi_2}{B^2} \left\{ \frac{4\sqrt{2} \kappa \cos \varphi_2}{\pi} \left[ 1 - \frac{2n^2}{B^2} (A(1 - \kappa^2) + 4n^2 \kappa^2) \right] + \right. \\ &\quad \left. + (A(1 - \kappa^2) + 4n^2 \kappa^2) \left( \frac{2C}{B} - \frac{1}{C} \right) + \frac{B}{C} (\kappa^2 - 1) \right\} \frac{\Delta n}{n}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$M_2$  und  $\cos \varphi_2$  sind bei der Spaltbreite  $b_2$  zu berechnen.

Die der Auswertung zugrunde liegende Form,

$$\frac{\Delta J(b_2, n_1, \kappa_1)}{I(b_2, n_1, \kappa_1)} = \frac{I(b_2, I_{02}, n_2, \kappa_2)}{I(b_1, I_{01}, n_1, \kappa_1)} \cdot \frac{I_{01}}{I_{02}} \cdot \frac{I(b_1, n_1, \kappa_1)}{I(b_2, n_1, \kappa_1)} - 1,$$

erhält man nach einfacher Umformung von (6) unter zusätzlicher Berücksichtigung von Änderungen der Strahlungsintensität  $I_0$  an der Stelle  $z = 0$  zwischen den Messungen bei den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ .

Da  $\Delta J$  in (7) sowohl von  $\Delta n$  als auch von  $\Delta \kappa$  abhängt, ist eine Angabe der Änderung der optischen Konstanten und damit der Änderung des auf senkrechten Einfall bezogenen Reflexionsvermögens  $R$  aus  $\Delta J$  nicht ohne weiteres möglich. Es liegt nahe, in zwei Versuchen,  $A$  und  $B$ , mit verschiedenen Spaltbreiten unter sonst gleichen Bedingungen die relativen Intensitätsänderungen  $(\Delta J/I)_A$  und  $(\Delta J/I)_B$  zu messen und hieraus  $\Delta n/n$  und  $\Delta \kappa/\kappa$  zu berechnen. Die Meßgenauigkeit reichte aber nicht

aus, um  $\Delta n/n$  und  $\Delta \kappa/\kappa$  auf diesem Wege zu bestimmen. Der Vergleich zwischen Experiment und Theorie wird deshalb an Hand der relativen Intensitätsänderungen  $\Delta J/I$  durchgeführt. Die theoretischen Werte von  $\Delta J/I$  sind aus  $\Delta n/n$  und  $\Delta \kappa/\kappa$  mit Gl. (7) berechnet.

In den bisherigen Betrachtungen wurde das Abklingen der Grundwelle vom magnetischen Typ längs eines homogenen Spaltes in hinreichendem Abstand vom Spaltein- und Spaltausgang beschrieben. Im Experiment sind die Verhältnisse etwas komplizierter:

Zuerst ist der Einfluß inhomogener Wellen auf die Wellenausbreitung zu diskutieren. Da dieser auf einen Abstand von den Spaltenden in der Größe der Spaltbreite begrenzt ist, kann bei der experimentellen Spalttiefe von 1,5 cm homogene Wellenausbreitung über die ganze Spalttiefe angenommen werden.

Darf man die theoretische Betrachtung auf die Grundwelle beschränken? In Tabelle 1 ist das Verhältnis der Intensitäten am Spaltein- und

Tabelle 1. *Verhältnis der Intensitäten am Spaltein- und Spaltausgang eines 5,89  $\mu$  breiten und 1,5 cm tiefen Cu- und Ag-Spaltes für die  $H_1$ - bis  $H_4$ -Welle;  $\lambda = 578 m\mu$*

	$H_1$	$H_2$	$H_3$	$H_4$
Cu . . .	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-26}$
Ag . . .	$7,2 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$

Spaltausgang eines 5,89  $\mu$  breiten und 1,5 cm tiefen Cu- und Ag-Spaltes enthalten. Das Dämpfungsverhalten der einzelnen Wellen hängt stark von dem Reflexionsvermögen des Wandmaterials ab. Während die  $H_2$ -Welle bei Cu praktisch schon völlig abgeklungen ist, können bei Ag, allein unter dem Gesichtspunkt der Dämpfung betrachtet, neben der Grundwelle noch Oberwellen am Spaltende auftreten. Doch zeigte die photographische Kontrolle des Beugungsbildes der Meßspalte auch bei Ag entsprechend den Anregungsbedingungen allein die Grundwelle.

Die Spaltbreite ist während der Experimente nicht konstant. Es ist also die Frage zu beantworten, inwieweit sich thermische Spaltbreiteänderungen auf die Anregung der Grundwelle auswirken. Eine einfache Abschätzung der „Durchlässigkeit“ am Spalteingang zeigt, daß für den im Experiment realisierten Fall,  $q^2 \ll 1$ , in guter Näherung die Anregung der Grundwelle von der Spaltbreite nicht abhängt. Dies ist verständlich, da bei  $q^2 = \cos^2 \varphi \ll 1$  die beiden transversalen Teilwellen nur noch wenig von der einfallenden Welle abweichen.

Aus der bisherigen Diskussion kann gefolgert werden, daß die Änderung der pro Flächen- und Zeiteinheit am Spaltausgang auftretenden Energie infolge Änderung der Spaltbreite,  $I(b_2, n_1, \kappa_1) - I(b_1, n_1, \kappa_1)$ , allein durch die Änderung der Dämpfung mit  $b$  verursacht wird. Für

das Verhältnis der Intensitäten bei zwei verschiedenen Spaltbreiten erhält man also:

$$\frac{I(b_1, n_1, \kappa_1)}{I(b_2, n_1, \kappa_1)} = \frac{\exp \left\{ -2 \sqrt{2} \pi^2 z_0 \left( C - 2 \sqrt{2} n^2 \kappa / h b_1 B \right) / h^3 b_1^3 B (1 - q_1^2)^{1/2} \right\}}{\exp \left\{ -2 \sqrt{2} \pi^2 z_0 \left( C - 2 \sqrt{2} n^2 \kappa / h b_2 B \right) / h^3 b_2^3 B (1 - q_2^2)^{1/2} \right\}} \quad (8)$$

Bei der Wahl des Objektivs, welches den tiefen Spalt auf die Photoplatte abbildet, und bei der Photometrie wurde beachtet, daß die Korrektur der Intensitätsänderungen auf konstante Spaltbreite nach Gl. (8) nur sinnvoll ist, wenn die Änderung der Energie pro Flächeneinheit und nicht die Änderung der Gesamtenergie gemessen wird.

#### 4. Der tiefe Spalt

Fig. 1 zeigt die beiden Teile des tiefen Spaltes. Die Metalle befinden sich als aufgedampfte Schichten auf zwei  $30 \times 15 \text{ mm}^2$  großen, 8 mm dicken, optisch planen Glasplatten\*. Die Spaltbreite bestimmen Glimmerplättchen. Zu einer Untersuchung wurden zuerst drei Metalle, die in Fig. 1 mit den Nr. 1 bis 3 bezeichnet sind, in 4 mm breiten Streifen aufgedampft. Die Schichtdicken variierten zwischen ungefähr  $700 \text{ \AA}$  bei Al und  $2500 \text{ \AA}$  bei Au. Eine weitere Vergrößerung der Schichtdicke bleibt ohne Einfluß auf die optischen Konstanten [24]. Die vierte Schicht in Fig. 1, die aus Al bestand, besitzt eine Durchlässigkeit von etwa 5%, was einer Schichtdicke  $d \approx 150 \text{ \AA}$  entspricht [42]. Diese Schicht dient zur interferometrischen Spaltbreitenmessung.

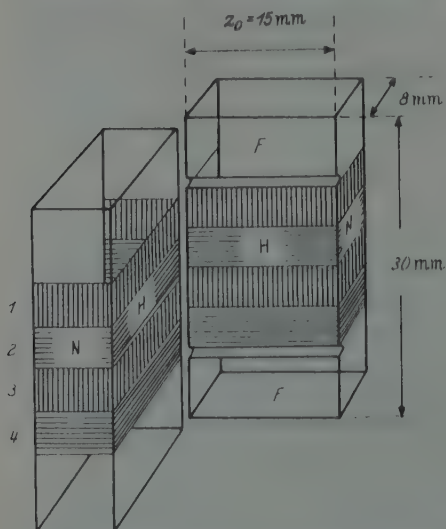


Fig. 1. Tiefer Spalt in aufgeklapptem Zustand. *H* Hauptflächen, *N* Nebenflächen, *F* Auflagen für die Glimmerplättchen,  $z_0$  Spalttiefe. Schicht 1, 2 und 3: Meßschichten, Schicht 4: etwa  $150 \text{ \AA}$  dicke Al-Schicht

Zu einer Untersuchung wurden zuerst drei Metalle, die in Fig. 1 mit den Nr. 1 bis 3 bezeichnet sind, in 4 mm breiten Streifen aufgedampft. Die Schichtdicken variierten zwischen ungefähr  $700 \text{ \AA}$  bei Al und  $2500 \text{ \AA}$  bei Au. Eine weitere Vergrößerung der Schichtdicke bleibt ohne Einfluß auf die optischen Konstanten [24]. Die vierte Schicht in Fig. 1, die aus Al bestand, besitzt eine Durchlässigkeit von etwa 5%, was einer Schichtdicke  $d \approx 150 \text{ \AA}$  entspricht [42]. Diese Schicht dient zur interferometrischen Spaltbreitenmessung.

Zwischen der Halterung des tiefen Spaltes im Vakuumgefäß, das Fig. 2 zeigt, und der Hg-Diffusionspumpe *P* befinden sich

zwei Kühlfallen, die während des Versuches die Einwirkung von Hg-Dampf auf die Metallschichten verhindern. Der tiefe Spalt *S* sitzt zwischen den Fenstern in seiner Halterung am Ende einer Kupferhülse, die auf das untere Ende des Kühlfingers *K* aufgeschoben ist. Das Thermoelement *T*

\* Für die Herstellung und freundliche Überlassung der Glasplatten danke ich der Firma Carl Zeiss und insbesondere Herrn Dr. H. LITTMANN, Oberkochen i. Würtbg.



liegt, von der Halterung isoliert, unmittelbar auf der bedampften Nebenfläche einer Spaltbacke.

Es bedarf einer sehr genauen Justierung des tiefen Spaltes. Mit Justierschrauben wurden die beiden Spaltteile in Lichtfortpflanzungsrichtung so lange gegeneinander verschoben, bis sich eine völlig symmetrische Intensitätsverteilung des Beugungsbildes eingestellt hatte. Zuletzt brachte schwacher seitlicher Druck mit Hilfe weiterer Justierschrauben die beiden Spaltteile auf konstanten Abstand.

Die Planparallelität des zwischen den Metallwänden liegenden Hohlraumes wurde mittels der teilweise durchlässigen Al-Schicht (in Fig. 1 Schicht 4) interferometrisch geprüft: Die Kinolampe  $L_1$  beleuchtet hierzu, wie Fig. 3 zeigt, die Al-Schicht senkrecht zum Hauptstrahlengang mit weißem, nahezu parallelem Licht. Der Raum zwischen den teildurchlässigen Al-Schichten wirkt nun als dicker Interferenzfilter, das im Sichtbaren nicht nur für eine, sondern für etwa zehn Wellenlängen Durchlaßbereiche besitzt. Durch die Linse  $O$  wird die Interferometerschicht auf den Spalt des Gitterspektrometers  $GS$  abgebildet. Im allgemeinen zeigen sich an Stelle des kontinuierlichen Spektrums schmale, helle Streifen, die schräg zum Spektrometerspalt verlaufen. Nur bei konstanter Dicke der durch den Spektrometerspalt erfaßten Interferometerschicht liegen die Streifen parallel zum Spektrometerspalt. Durch das Umkehrprisma  $U$  läßt sich das Bild der Interferometerschicht auf dem Spektrometerspalt um  $90^\circ$  drehen; von dem Spektrometerspalt können also zwei zueinander

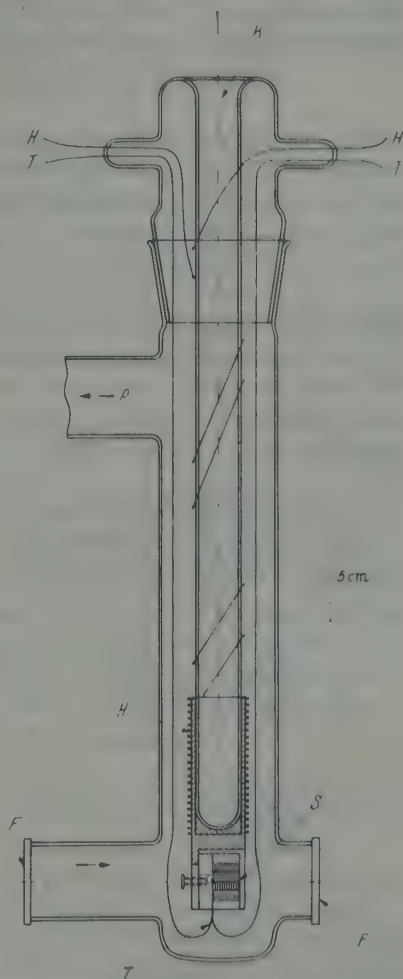


Fig. 2. Halterung des tiefen Spaltes  $S$ .  $K$  Kühltfinger,  $H$  Heizung,  $T$  Thermoelement,  $P$  zur Diffusionspumpe,  $F$  Fenster für den Ein- und Austritt des Lichts

senkrechte Querschnitte des tiefen Spaltes erfaßt werden. Hierdurch ist es möglich, die Spaltbacken auf konstanten Abstand zu justieren.

Die Breite des tiefen Spaltes  $b_{Al}$  ( $b$  mit dem Index Al bedeutet die Spaltbreite an der  $150 \text{ \AA}$  dicken Al-Schicht) ergab sich durch Messung der Wellenlängen,  $\lambda$  und  $\lambda'$ , zweier Durchlässigkeitshöchstwerte mit dem Gitterspektrometer. Nach MAYER [24] gilt:

$$b_{Al} = m\lambda/2 + \xi\lambda/2\pi \quad (m = 1, 2, 3, \dots).$$

$\xi$  ist die an der Metallschicht auftretende, von der Wellenlänge praktisch unabhängige Phasenänderung. Für die Spaltbreite  $b_{Al}$ , die zur Korrektur von thermischen Änderungen der Spaltbreite sehr genau bekannt sein mußte, ergibt sich dann

$$b_{Al} = (m' - m) \lambda \lambda' / 2(\lambda - \lambda').$$

Die Differenz  $m' - m$  läßt sich durch Abzählen der Streifen ermitteln.

Die Spaltbreite für die untersuchten Metalle ist wegen der Dicke  $d$  der undurchsichtigen Schichten kleiner als an der Meßfläche. Sie beträgt, wenn  $b_{Al}$  die gemessene Spaltbreite ist,  $b = b_{Al} - 2(d - 150) \text{ \AA}$ .

### 5. Die optische Anordnung

Fig. 3 erläutert die optische Anordnung. Während der Hauptstrahl

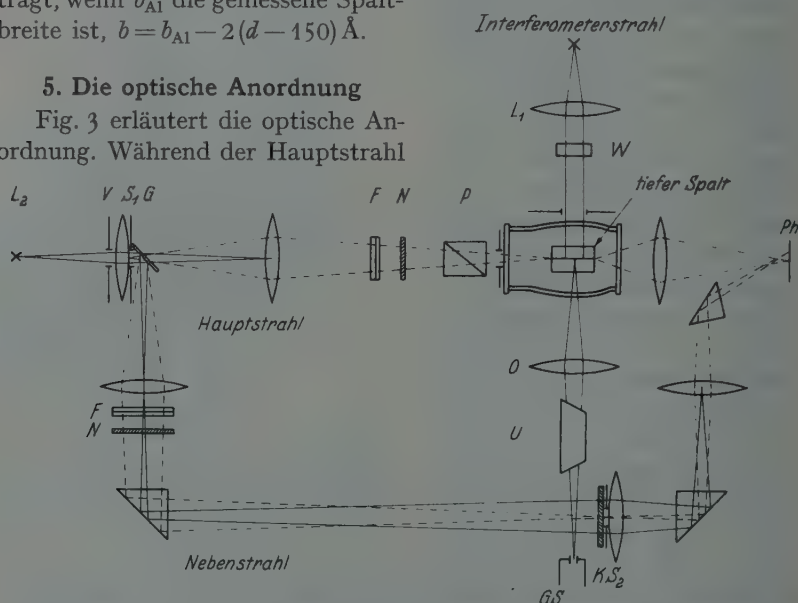


Fig. 3. Optische Anordnung (nicht maßstabsgetreu). Interferometerstrahl: L<sub>1</sub> Kinolampe, W Kuvette, O Linse, U Umkehrprisma, GS Gitterspektrometer. Hauptstrahl: L<sub>2</sub> Hg-Spektrallampe, V Photoverschluß, S<sub>1</sub> Spalt, G Planglas, F Farbgläser, N Neutralgläser, P Polarisator, Ph Photoplatte. Nebenstrahl: K Stufenfilter, S<sub>2</sub> Normalspalt

den tiefen Spalt beleuchtet und auf die Photoplatte abbildet, drückt der Nebenstrahl, nachdem er das Achtstufenfilter  $K$  durchlaufen hat,

für jede Aufnahme acht Schwärzungsmarken in die unmittelbare Nähe des Bildes des tiefen Spaltes. Bei bekannter Durchlässigkeit der acht Stufen ergeben diese Schwärzungsmarken die Schwärzungskurve der photographischen Platte. Hierdurch wird die Kontrolle der Schwärzungskurve für jede Aufnahme ermöglicht. Weiter kann aus Verschiebungen der Schwärzungskurven untereinander parallel zur Abszissenachse das Verhältnis der auf den tiefen Spalt fallenden Intensitäten sehr genau abgelesen werden.

## 6. Versuchsausführung

Zur Bestimmung der optischen Konstanten der aufgedampften Metallschichten wurden nach einer von REESER [32] ausgearbeiteten Methode bei Zimmertemperatur die Phasendifferenz und das Amplitudenverhältnis der parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponente des reflektierten Lichts gemessen und hieraus nach den strengen Formeln von DRUDE [7] der Brechungsindex und Absorptionskoeffizient berechnet.

Im fortlaufenden Versuch wurde belichtet bei Zimmertemperatur, nach vorsichtiger Abkühlung des Spaltes mit flüssiger Luft bei  $-130$  bis  $-150^{\circ}\text{C}$ , nach Temperatenausgleich mit der Umgebung wieder bei Zimmertemperatur, dann bei etwa  $+100^{\circ}\text{C}$  und zuletzt nochmals bei Zimmertemperatur. Die zweite und dritte Belichtung bei Zimmertemperatur waren Kontrollmaßnahmen, durch welche irreversible Änderungen der untersuchten Metallschichten oder ein Beschlag der Fenster des Vakuumgefäßes erkannt werden konnten. Bei jeder Temperatur wurden mit den Hg-Linien  $\lambda = 578, 546, 435$  und  $406\text{ m}\mu$  je 6 bis 10 Aufnahmen wachsender Belichtung gemacht (Belichtung = Strahlungsintensität  $\times$  Belichtungszeit).

Nach einem weiteren Versuch bei vergrößerter Spaltbreite wurde die Untersuchung durch eine zweite Messung der optischen Konstanten  $n$  und  $\kappa$  abgeschlossen.

Die mit dem Photometer im Bild des tiefen Spaltes gemessenen Schwärzungen wurden nicht direkt mit den dicht daneben liegenden, von dem Normalspalt  $S_2$  herrührenden Schwärzungen verglichen, da wegen der verschiedenen Beugungseigenschaften und Spaltbreiten die gemessenen Schwärzungen im Bild des tiefen Spaltes und im Bild des Normalspaltes in verschiedener Weise von der Belichtung abhängen können. Für den einem bestimmten Metall zugeordneten Teil des Bildes des tiefen Spaltes wurde vielmehr aus den Schwärzungen der Aufnahmen wachsender Belichtung bei Zimmertemperatur eine Eichkurve aufgenommen, welche die Schwärzung als Funktion der aus dem tiefen Spalt tretenden Intensität gab. Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Aufnahmen ließen

sich aus dem Abstand der vom Nebenstrahl gedruckten Schwärzungskurven entnehmen. In die bei Zimmertemperatur aufgenommene Eichkurve wurden dann die Schwärzungen der Aufnahmen beispielsweise bei der tiefen Temperatur eingesetzt. Nach der Korrektur auf konstante Strahlungsleistung der Lampe konnte die Gesamtänderung der Intensität am Spaltausgang zwischen den Aufnahmen bei Zimmertemperatur und bei tiefer Temperatur infolge Änderung der optischen Konstanten und der Spaltbreite nun graphisch aus der Eichkurve als Mittelwert der Intensitätsdifferenzen vergleichbarer Aufnahmen bei den zwei Temperaturen entnommen werden.

Bei dieser Art der Auswertung durfte sich natürlich die Schwärzungskurve der photographischen Schicht über den Abstand der Aufnahmen, die miteinander verglichen wurden (etwa 20 mm), nicht ändern. Praktisch konstante Untergrundschwärzung und Gradation brachte eine Entwicklungsmethode, bei der eine in gleichmäßigem Takt dicht über die Emulsion hin- und hergleitende Rührwalze den Entwickler durchmischt.

Die Auswertungsmethode erlaubt auf mannigfaltige Art die Kontrolle der gemessenen Schwärzungswerte. So wurden bei jeder Untersuchung nicht nur die Eichkurven für die erste Messung bei Zimmertemperatur gezeichnet und auf diese Kurven sämtliche anderen Messungen bezogen, sondern zur Kontrolle auch Eichkurven für die Endmessung bei Zimmertemperatur aufgenommen und in diese umgekehrt die vorangegangenen Schwärzungswerte eingesetzt. Auf diese Weise waren auch die auf der Photoplatte zu überbrückenden Entfernungen kleiner, da nun die Messung bei hoher Temperatur auf die dicht daneben liegende Endmessung bezogen werden konnte.

## 7. Ergebnisse und Diskussion

Eine Angabe der Endformeln von DINGLE [5] mit der Ergänzung durch BENTHEIM und KRONIG [1] für den Brechungsindex  $n$  und den Absorptionskoeffizienten  $\kappa$  im Sichtbaren soll den Vergleich der Experimente mit der Theorie erleichtern.

Im Hinblick auf das Experiment sind die wesentlichen Voraussetzungen der Ableitung dieser Formeln:

1. Die Eindringtiefe der Welle soll klein sein gegen die Dimensionen, insbesondere gegen die Schichtdicke des untersuchten Metalls.
2. Die betrachtete Frequenz darf nicht innerhalb eines durch Quantenabsorption verursachten Absorptionsbandes liegen.
3. Der elektrische Vektor der einfallenden Welle soll parallel zu der Metalloberfläche schwingen.

Die unter diesen Voraussetzungen abgeleiteten Formeln lauten:

$$n_0 = \frac{10^8 c e^3}{4 v^2} \left( \frac{N}{\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ \frac{\rho}{\sqrt{\Omega}} + \frac{3 \hbar}{4 \cdot 10^8 e} \left( \frac{\pi}{m N} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{3 N}{8 \pi} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{9 \cdot 10^{13} m}{N e^2 c^2} \left( \frac{2 \pi v}{\Omega \tau'} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (9)$$

und

$$n_0 \kappa_0 = \frac{c e}{10 v} \left( \frac{N \Omega}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (10)$$

In den Formeln bedeuten  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Amp} \cdot \text{sec}$  die Elektronenladung,  $N$  die Zahl der freien Elektronen pro  $\text{cm}^3$ ,  $m = 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ g}$  die wahre Elektronenmasse,  $\rho$  den spezifischen elektrischen Widerstand in  $\text{Ohm} \cdot \text{cm}$  und  $\hbar$  das PLANCKsche Wirkungsquantum.  $\tau' = 3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ Nh} / 32 \pi \mu_0 e^2$  ist eine Relaxationszeit, welche sich auf den Prozeß der inneren Reibung der Leitungselektronen bezieht.  $\mu_0 = 1,256 \cdot 10^{-8} \text{ Volt} \cdot \text{sec} / \text{Amp} \cdot \text{cm}$  ist die Induktionskonstante. Die Größe  $\Omega$  hat mit  $P$  als Polarisation pro  $\text{cm}^3$  und  $E$  als Feldstärke folgende Form:

$$\Omega = 1 - \frac{\pi m v^2}{N e^2} \left[ 1 + \frac{4 \pi P_{\text{ph}}}{E} + \frac{4 \pi P_{\text{Ion}}}{E} \right]. \quad (11)$$

Der erste Term in der eckigen Klammer stellt den Verschiebungsstrom dar, der zweite und dritte Term berücksichtigen den Einfluß der Quantenabsorption sowie den Einfluß der Polarisation des Ions auf die optischen Konstanten.

Für den zweiten Term gilt

$$\frac{4 \pi P_{\text{ph}}}{E} = \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{(n^2 \kappa)_{\text{ph}} v' dv'}{v'^2 - v^2}. \quad (12)$$

$n^2 \kappa$  ist eine Funktion der Oszillatorfrequenz  $v'$ . Der Index ph deutet an, daß allein der Absorptionsbeitrag der Quantenabsorption zu berücksichtigen ist. Der dritte Term lautet umgeschrieben, wenn  $\chi$  die Atomrefraktion des Ions in  $\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ,  $d$  die Dichte in  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  und  $A$  das Atomgewicht in  $\text{g} \cdot \text{Mol}^{-1}$  bezeichnen,

$$4 \pi P_{\text{Ion}} / E = 3 \chi d / A.$$

Der Index 0 bei  $n$  und  $n \kappa$  in den Gln. (9) und (10) erinnert daran, daß die Formeln für den Grenzfall diffuser Reflexion der Elektronen an der Metalloberfläche berechnet wurden, welchem mit großer Wahrscheinlichkeit das Verhalten der Elektronen entspricht [6]. Im andern Grenzfall regulärer Reflexion, d.h. Spiegelung der Elektronen an der Oberfläche (Index 1), entfällt in Gl. (9) der zweite Term in der eckigen Klammer. Für  $n \kappa$  ergibt sich in beiden Fällen der gleiche Ausdruck.

Da  $\Omega$ , Gl. (11), von der Temperatur praktisch nicht abhängt, ist auf der rechten Seite der Gl. (9) die einzige temperaturabhängige Größe



der spezifische elektrische Widerstand  $\rho$ . Für die thermische Änderung des Brechungsindex  $n$  ergibt sich also

$$\Delta n = \frac{10^6 c e^3}{4 \nu^2 \sqrt{\Omega}} \left( \frac{N}{\pi m} \right)^{\frac{2}{3}} \Delta \rho. \quad (13)$$

In dieser Gleichung wurde für  $\Delta \rho$ , unter Anwendung der MATTHIESSENschen Regel, die Widerstandsänderung des massiven Metalls eingesetzt. Wegen der Temperaturunabhängigkeit von  $n\kappa$  gilt für den Zusammenhang zwischen  $\Delta n$  und  $\Delta \kappa$

$$\Delta n/n = -\Delta \kappa/\kappa. \quad (14)$$

Betrachten wir nun die experimentellen Ergebnisse:

### Silber

Besonders übersichtlich gestalten sich die Reflexionsverhältnisse bei Ag, da das sichtbare Spektralgebiet frei von Absorptionsbändern ist; die langwellige Grenze des ersten Absorptionsbandes liegt bei  $\lambda = 330 \text{ m}\mu$ . Der vollständige Verlauf dieses Absorptionsbandes wurde noch nicht gemessen, jedoch erlauben die Messungen von MINOR [25], SABINE [35] und SIMONS [37] eine Extrapolation der Absorptionskurve zur kurzwelligen Grenze ( $\lambda \approx 130 \text{ m}\mu$ ).

Zwei Voraussetzungen für einen Vergleich der gemessenen Intensitätsänderungen mit der Theorie — Lage der betrachteten Wellenlänge außerhalb von Absorptionsbändern und die Möglichkeit, das Integral in Gl. (12) aus der gemessenen Absorptionskurve zu berechnen, — sind also bei Ag hinreichend erfüllt. Bei allen untersuchten Metallen ist weiterhin gemäß der Forderung der Theorie die Dicke der Metallschichten groß gegen die Eindringtiefe der Wellen; ferner wird die Bedingung 3 —  $E$ -Vektor der einfallenden Welle parallel zu der Metalloberfläche — bei der angewendeten Methode in nahezu idealer Weise automatisch erfüllt.

Die experimentellen und theoretischen Werte des Absorptionskoeffizienten  $n\kappa$  in Tabelle 2, Spalte 2 und 3, zeigen gute Übereinstimmung; Spalte 3 wurde nach Gl. (10) mit den in Spalte 4 aufgeführten

Tabelle 2. Silber, Absorptionskoeffizient  $n\kappa$  und Brechungsindex  $n$  bei Zimmertemperatur; Definition von  $\Omega$  und  $4\pi P_{\text{ph}}/E$  in den Gln. (11) bzw. (12); Index 0: diffuse Reflexion, Index 1: reguläre Reflexion

1	2	3	4	5	6	7	8
$\lambda$	$n\kappa$		$\Omega$	$\frac{4\pi P_{\text{ph}}}{E}$	$n$	$n_0$	$n_1$
( $\mu\text{m}$ )	experimentell	theoretisch			experimentell	theoretisch	theoretisch
578	3,27	3,36	0,75	1,38	0,15	0,043	0,031
546	3,07	3,10	0,72	1,45	0,20	0,039	0,028
435	2,23	2,12	0,53	1,69	0,18	0,029	0,022
406	1,79	1,79	0,44	1,84	0,15	0,028	0,022

Werten für  $\Omega$  berechnet. Spalte 5 gibt die Zahlenwerte, welche sich nach Gl. (12) für den zweiten Term in der eckigen Klammer der Gl. (11) ergeben. Nach Messungen im Ultraroten ist die Zahl der freien Elektronen pro Atom  $f = 0,85$  gesetzt (MOTT und JONES [26], FRÖHLICH [10], S. 115, SEITZ [36], S. 642). Die Atomrefraktion  $\chi$  des einfach ionisierten Ag-Atoms hat nach den Rechnungen von PAULING [28] den Wert  $\chi = 4,33 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ .

In den Brechungsindex  $n$  geht zusätzlich der spezifische elektrische Widerstand  $\varrho$  des Metalls ein. Berechnet man mit dem Wert des massiven Metalls bei Zimmertemperatur,  $\varrho = 1,59 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ , für den Fall diffuser Reflexion (Index 0) der Elektronen an der Metalloberfläche die Brechungsindizes (Tabelle 2, Spalte 7), so ergeben sich für alle vier Wellenlängen Werte, die etwa um den Faktor 5 unter den gemessenen Brechungsindizes in Spalte 6 liegen. Diese Diskrepanz wird dem gegenüber dem Metallinnern erhöhten Widerstand der für die Reflexion maßgebenden Oberflächenschicht zugeschrieben. Der erhöhte Widerstand der Oberflächenschicht macht sich bereits bei Hochfrequenzmessungen mit sehr kurzer Wellenlänge und in verstärktem Maße bei Messungen im Ultraroten bemerkbar [4], [40], [45].

Mit der Quantenabsorption unter Beteiligung des Gitters, deren Wahrscheinlichkeit sich nach SOMMERFELD und BETHE [38] zu etwa  $1/20$  der Wahrscheinlichkeit der eigentlichen Quantenabsorption ergibt und deren langwellige Grenze nach JOOS und KLOPPER [17] bei  $\lambda = 4300 \text{ \AA}$  liegen muß, können die Differenzen zwischen den experimentellen und theoretischen Werten nicht gedeutet werden.

Im Grenzfall regulärer Reflexion der Elektronen (Index 1) sind die Abweichungen der berechneten Brechungsindizes  $n_1$  in Spalte 8 der Tabelle 2 von den experimentellen Werten noch größer. Die bessere Übereinstimmung der für den Fall diffuser Reflexion gerechneten Werte mit dem Experiment ist in Einklang mit Messungen des anomalen Skin-effektes im Mikrowellengebiet [3], [4].

Tabelle 3, Spalte 2 und 4, enthält die experimentellen relativen Intensitätsänderungen infolge Änderung der optischen Konstanten bei der Spaltbreite  $b = 5,89 \mu$ . Meßbare Effekte zeigten sich bei den Wellenlängen  $\lambda = 578 \text{ m}\mu$  und  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$  sowohl bei der Abkühlung als auch beim Erwärmen der Schichten. Bei den Wellenlängen  $\lambda = 435 \text{ m}\mu$  und  $406 \text{ m}\mu$  war  $\Delta J/I$  kleiner als 1 %.

Die theoretischen Werte in den Spalten 3 und 5 der Tabelle 3 wurden mit den experimentellen Werten für  $n$  und  $\kappa$  nach Formel (7) berechnet. Die in diese Formel eingehenden Änderungen des Brechungs- und Absorptionsindex ergaben sich unter Verwendung der Gln. (13) und (14) mit den tabellierten Temperaturänderungen des spezifischen elektrischen Widerstandes [21].

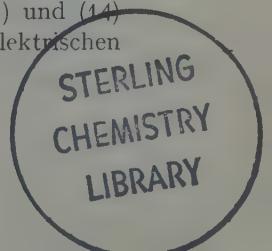


Tabelle 3. Silber, relative Änderung der Intensität infolge thermischer Änderung der optischen Konstanten mit mittleren Fehlern\*

1	2	3	4	5	6
	$\Delta J/I$ in % für $b = 5,89 \mu$				$\Delta R/R$ in % $M=1$
Ag	Temperaturänderung von 23° C auf				
$\lambda$ (m $\mu$ )	-148° C		+97° C		-148° C
	experimentell	theoretisch	experimentell	theoretisch	theoretisch
578	+ 3,5 $\pm$ 1,2	+ 9,0	- 1,7 $\pm$ 1,0	- 2,7	+ 0,3
546	+ 3,3 $\pm$ 1,3	+ 7,8	- 1,3 $\pm$ 1,0	- 2,4	+ 0,3
435	0 $\pm$ 1,4	+ 6,4	0 $\pm$ 1,0	- 2,0	+ 0,5
406	0 $\pm$ 1,4	+ 6,8	0 $\pm$ 1,0	- 2,2	+ 0,6

Der Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte in Tabelle 3 zeigt befriedigende Übereinstimmung. Die Diskrepanz bei den Wellenlängen  $\lambda = 435$  und  $406 \mu$ , wo keine meßbaren Intensitätsänderungen auftraten, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß eine zu starke Annäherung an das Absorptionsband aus dem Gültigkeitsbereich der Gl. (14) und der DINGLESchen Formeln führt. Das rasche Anwachsen von  $4\pi P_{ph}/E$  in der Nähe des Absorptionsbandes und die damit verbundene Verkleinerung von  $\Omega$  ergeben möglicherweise nach Gl. (13) zu große Änderungen des Brechungsindex und der Intensität. Auch in Spalte 6, welche die den Intensitätsänderungen in Spalte 3 entsprechenden Änderungen des Reflexionsvermögens bei senkrechtem Einfall enthält, beruht die Zunahme von  $\Delta R/R$  mit wachsender Frequenz auf denselben Verhältnissen.

Die Spalten 3 und 6 veranschaulichen die Leistungsfähigkeit der hier beschriebenen Methode. Für den Gewinn, welchen die Messung im tiefen Spalt gegenüber der direkten Messung von  $\Delta R/R$  bringt, ist die Zahl der Reflexionen multipliziert mit dem Cosinus des Einfallswinkels entscheidend. Für die Intensitätsänderung im tiefen Spalt ergeben sich so z.B. bei der Spaltbreite  $b = 5,89 \mu$  und bei einer Spalttiefe  $z_0 = 1,5$  cm, was einer Reflexionszahl  $M \approx 100$  entspricht, für Ag um den Faktor 10 bis 30 größere Werte als bei einer Reflexion und senkrechtem Einfall.

Unter der von der Theorie bei reiner Beschleunigungsabsorption nahegelegten Voraussetzung, daß der Absorptionskoeffizient  $n\kappa$  temperaturunabhängig ist, können die Messungen in Tabelle 3 mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden. Während in allen älteren Arbeiten [8] ein Einfluß der Temperatur auf die optischen Konstanten von Ag im Sichtbaren verneint wird, ergibt sich in der vorliegenden

\* Diskussion der Fehlerrechnung in der Dissertation.

Untersuchung bei  $\lambda = 578$  und  $546 \text{ m}\mu$  unter der obengenannten Annahme ein positiver Temperaturkoeffizient, bei  $\lambda = 435$  und  $406 \text{ m}\mu$  keine Temperaturabhängigkeit des Absorptionsproduktes  $n^2 \kappa$ . Die Beobachtungen von JOOS und KLOPPER erstreckten sich im Sichtbaren nur auf das kurzwellige Ende und ergaben bei  $\lambda \approx 410 \text{ m}\mu$  einen relativ großen positiven Temperaturkoeffizienten des Absorptionsproduktes.

### Kupfer

Cu besitzt im Sichtbaren zwei sich teilweise überdeckende Absorptionsbänder, die die Form des Absorptionsspektrums fast vollständig bestimmen. Die langwelligen Grenzen der beiden Bänder liegen nach Messungen von MINOR [25] und MALSCH [22] bei  $0,58$  und  $0,38 \mu$ . MOTT und JONES [26] ordnen das langwellige Absorptionsband Übergängen vom  $d$ -Band in unbesetzte Zustände des Leitfähigkeits-( $s$ )-Bandes zu, während das zweite Absorptionsband wahrscheinlich durch Übergänge aus dem  $s$ -Band in höhere Bänder verursacht wird. Aus einer Extrapolation der durch Quantenabsorption im Ultraroten nicht gestörten Absorptionskurve zu hohen Frequenzen ersieht man, daß die von den freien Elektronen verursachte Absorption aber auch bei Cu noch nicht völlig abgeklungen ist.

Die Meßergebnisse an Cu in Tabelle 4 zeigen als einzige meßbare Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens die Intensitätsänderungen bei  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ . Die relativ großen Fehler sind durch die Spaltbreitenkorrektur bedingt.

Die Intensitätsänderungen lassen sich nicht durch das Verhalten freier Elektronen erklären, da die gemessenen Intensitätsänderungen nicht nur in der Größe, sondern auch im Vorzeichen und Frequenzgang von den nach DINGLE berechneten Werten abweichen, sondern werden, wie JOOS und KLOPPER [17] gezeigt haben, wahrscheinlich durch Quantenabsorptionsübergänge verursacht, deren Endzustand in der Nähe der

Tabelle 4. Kupfer, relative Intensitätsänderungen  $\Delta I/I$  in % infolge thermischer Änderung der optischen Konstanten mit mittleren Fehlern. Zum Vergleich auf die Versuchsbedingungen dieser Arbeit reduzierte Meßwerte von MARTIN [23]

1	2	3	4	5	6
	$\Delta I/I$ in % für $b = 5,89 \mu$				
Cu	Temperaturänderung von $23^\circ \text{C}$ auf				
$\lambda$	$-148^\circ \text{C}$		$+97^\circ \text{C}$		
( $\text{m}\mu$ )	experimentell	theoretisch	experimentell	theoretisch	MARTIN
578	$+ 4 \pm 3$	$+ 6,1$	$+ 1,0 \pm 1,7$	$- 1,8$	
565					$- 8,2$
546	$- 11 \pm 4$	$+ 2,0$	$+ 6,5 \pm 2,0$	$- 0,7$	
435	$- 2 \pm 3$	$+ 0,9$	$+ 1,6 \pm 1,6$	$- 0,3$	
406	$- 3 \pm 3$	$+ 0,7$	$+ 2,7 \pm 1,6$	$- 0,2$	



Grenzenergie liegt. Eine weitere Abhängigkeit der Quantenabsorption von der Temperatur bringt die thermische Änderung der mittleren Gitterkonstante [29]. Hierdurch werden die Lage der verbotenen Zonen und durch Änderung der Wechselwirkung zwischen den Atomen die Breite der Energiebänder beeinflusst.

Die Meßergebnisse in Tabelle 4, Spalte 2 und 4, geben keinen Anhaltspunkt für eine durch freie Elektronen verursachte Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens. Schätzt man unter Vernachlässigung der Photoabsorption, aber unter Berücksichtigung von Verschiebungs- und Polarisationsstrom (Atomrefraktion von  $\text{Cu}^+ \chi = 1,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$  [28]) und mit  $f = 0,4$  als Zahl der freien Elektronen pro Atom [10], [26], [36], die relativen Intensitätsänderungen ab, so ergeben sich bei allen Wellenlängen mit Ausnahme von  $\lambda = 578 \text{ m}\mu$  Werte unter der Nachweisgrenze.

Aus dem von MARTIN bei  $\lambda = 565 \text{ m}\mu$  zwischen 20 und  $200^\circ \text{ C}$  gemessenen Absorptionsindex und Reflexionsvermögen kann der Brechungsindex und damit  $\Delta J/I$  berechnet werden. Spalte 6 enthält die so auf die Versuchsbedingungen dieser Arbeit reduzierten Werte von MARTIN. Obwohl bei MARTIN das Reflexionsvermögen bei senkrechtem Einfall mit steigender Temperatur wächst, ergibt sich mit dem von MARTIN gemessenen Verhältnis  $\Delta n/n$  und  $\Delta \chi/\chi$  nach Formel (7) für den Übergang von  $23^\circ$  auf  $+97^\circ \text{ C}$  negatives  $\Delta J/I$ . Die Gründe für die Diskrepanz der Meßergebnisse in Spalte 4 und 6 bedürfen noch der Klärung. Die Umrechnung der von JOOS und KLOPFER gefundenen Werte in  $\Delta J/I$  ist nicht möglich, da allein die thermische Änderung des Produktes  $n^2 \chi$  angegeben wird und die Annahme eines temperaturunabhängigen Absorptionskoeffizienten bei Cu sicher nicht berechtigt ist.

### Gold

Die Absorptionskurve von Au ähnelt qualitativ derjenigen von Cu; die Messungen von KOBER [18] und KRETZMANN [19] zeigen, daß das erste Absorptionsband bei Wellenlängen  $\lambda \approx 0,6 \mu$  beginnt. Aus der guten Übereinstimmung der experimentellen Absorptionskurve mit gerechneten Werten schließt FRIEDEL [9], daß dieses Band durch  $d-s$ -Übergänge zustande kommt.

Tabelle 5 zeigt die Meßergebnisse für die Spaltbreite  $b = 7,58 \mu$ , (Spalte 2 und 4), die nach den Gln. (7), (13) und (14) unter Vernachlässigung der Photoabsorption abgeleiteten theoretischen Werte (Spalte 3 und 5) und den aus der Messung von MARTIN bei  $\lambda = 480 \text{ m}\mu$  berechneten Vergleichswert (Spalte 6). Die Meßergebnisse enthalten bei einem mittleren Fehler von etwa 1,3 % keine Intensitätsänderungen, die auf Änderung der optischen Konstanten schließen lassen. Die Spalten 3 und 5 wurden mit  $f = 0,7$  freien Elektronen pro Atom [10], [26], [36]



Tabelle 5. Gold, relative Intensitätsänderungen in % infolge Änderung der optischen Konstanten. Alle experimentellen Werte liegen innerhalb der Fehlergrenze von etwa 1,3%. Zum Vergleich auf die Versuchsbedingungen dieser Arbeit reduzierte Meßwerte von MARTIN [23]

1	2		3	4		5	6
	$\Delta J/I$ in % für $b=7,58 \mu$						
Au	Temperaturänderung von 20° C auf						
$\lambda$ (m $\mu$ )	-119° C		+104° C				
	experimentell	theoretisch	experimentell	theoretisch	MARTIN		
578	0 $\pm$ 1,4	+ 1,8	0 $\pm$ 1,3	- 1,0			
546	0 $\pm$ 1,4		0 $\pm$ 1,3				
480					+ 11,9		
435	0 $\pm$ 1,3		0 $\pm$ 1,2				
406	0 $\pm$ 1,2	+ 0,5	0 $\pm$ 1,2	- 0,3			

und mit der Atomrefraktion des Au-Ions  $\chi=4,75$  [28] berechnet. Bei dem Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Messungen von JOOS und KLOPPER tritt dieselbe Schwierigkeit auf wie bei Cu. JOOS und KLOPPER beobachteten zwischen 600 und 450 m $\mu$  eine Zunahme, zwischen 450 und 350 m $\mu$  eine Abnahme von  $n^2\chi$  mit wachsender Temperatur.

Aluminium

Bei Al existieren außer der Untersuchung von HASS [12] zwischen 0,43 und 0,58  $\mu$  keine Messungen des Brechungs- und Absorptionsindex. Auch über die anderen Metalle mit drei Valenzelektronen ist nur wenig bekannt, so daß die Meinungen über die Lage der Energiebänder und die Zahl der freien Elektronen weit aus einander gehen. FRÖHLICH [10], (S. 190) schätzt aus der Leitfähigkeit die Zahl der freien Elektronen pro

Atom auf 0,2, was den übrigen mehrwertigen Metallen entspricht SEITZ [36], (S. 657) dagegen schließt aus dem bis  $\lambda \approx 150$  m $\mu$  reichenden, sehr hohen Reflexionsvermögen auf ungefähr drei freie Elektronen pro Atom.

Die Experimente zeigen in allen Fällen keine meßbaren Intensitätsänderungen.

Schätzt man in Analogie zu den Edelmetallen den im Sichtbaren verbleibenden Beitrag der freien Elektronen nach der Theorie ab (Atomrefraktion  $Al^{13} \chi=0,14$  [28]), so ergeben sich bei  $b=5,89 \mu$  und einer Abkühlung um 171° für  $\lambda=578$  und 406 m $\mu$  mit  $f=0,2$  freien Elektronen pro Atom als relative Intensitätsänderungen die Werte in Tabelle 6,

Tabelle 6. Aluminium, relative Intensitätsänderungen (nach der Theorie) in % infolge Änderung der optischen Konstanten, berechnet mit  $f=0,2$  (FRÖHLICH) und  $f=3$  (SEITZ);  $f$  Zahl der freien Elektronen pro Atom

1	2		3
$\lambda$ (m $\mu$ )	$(\Delta J/I)_{\text{theoretisch}}$ in %; $b=5,89 \mu$		
	Von 23° C auf -148° C		
	$f=0,2$		$f=3$
	578	0,25	12,2
406		0,19	7,3

Spalte 2, mit dem Wert von SEITZ ( $f=3$ ) dagegen die relativen Intensitätsänderungen in Spalte 3. Experiment und Theorie sind nur für  $f < 1$ , d.h. für die Angabe von FRÖHLICH, ohne Widerspruch.

### Nickel

Die optischen Konstanten und das Reflexionsvermögen von Ni waren Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen [21]. Die Reflexionskurve ist bis ins Ultrarote durch die Quantenabsorption beeinflusst, welche von der starken Überlagerung des  $d$ - und  $s$ -Bandes infolge der nicht abgeschlossenen inneren Schale herrührt.

Die Messungen an Ni zeigten bei den untersuchten Wellenlängen keine Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Temperatur. Die mittleren Fehler in der relativen Intensitätsänderung waren bei  $b = 6,26\mu$  und der Temperaturänderung von Zimmertemperatur auf tiefe Temperatur etwa 2%, sonst etwa 1%.

Die theoretische Abschätzung der durch Leitungselektronen verursachten relativen Intensitätsänderungen ergibt bei der Spaltbreite  $b = 6,26\mu$  für  $\Delta T = -143^\circ$  und mit  $f = 0,2$  freien Elektronen pro Atom [10], (S. 340) für  $\lambda = 578$  und  $406 m\mu$   $\Delta J/I = 0,34\%$  bzw.  $0,15\%$ . Diese Zahlenwerte sind insofern mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, als bei ihrer Berechnung die Polarisierung des Ions, für die in der Literatur Angaben fehlen, nicht berücksichtigt werden konnte.

Herrn Professor Dr. CH. SCHMELZER danke ich herzlich für die Anregung und Förderung dieser Untersuchung. Herr K. OEHLLENHEINZ unterstützte mich bei der Sammlung der Literatur.

### Literatur

- [1] BENTHEIM, C. W., and R. KRONIG: *Physica*, Haag **20**, 293 (1954). — [2] CENNAMO, F.: *Cim.*, N. S. **16**, 253 (1939). — [3] CHAMBERS, R. G.: *Nature*, Lond. **165**, 239 (1950). — [4] CHAMBERS, R. G.: *Proc. Roy. Soc. Lond.*, Ser. A **202**, 378 (1950); **215**, 481 (1952). — [5] DINGLE, R. B.: *Physica*, Haag **19**, 311, 729, 1187 (1953). — *Appl. Sci. Res.* B **3**, 69 (1953). — [6] DINGLE, R. B.: *Physica*, Haag **19**, 348 (1953). — [7] DRUDE, P.: *Wied. Ann.* **64**, 159 (1898). — [8] EBELING, I.: *Z. Physik* **32**, 489 (1925). — [9] FRIEDEL, J.: *Proc. Phys. Soc. Lond.* B **65**, 769 (1952). — [10] FRÖHLICH, H.: *Elektronentheorie der Metalle*. Berlin: Springer 1936. — [11] FUJIOKA, Y., and T. WADA: *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokio **25**, 9 (1934). — [12] HASS, G.: *Ann. Phys.* **31**, 245 (1938). — [13] HEINZE, D., u. CH. SCHMELZER: *Z. Physik* **142**, 133 (1955). — [14] HEINZE, D., u. CH. SCHMELZER: *Z. Physik* **142**, 145 (1955). — [15] HONERJÄGER, R.: *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **26**, 1 (1952). — [16] HURST, C.: *Proc. Roy. Soc. Lond.*, Ser. A **142**, 466 (1933). — [17] JOOS, G., u. A. KLOPPER: *Z. Physik* **138**, 251 (1954). — [18] KOBER, H.: *Ann. Physik* **11**, 12 (1953). — [19] KRETZMANN, R.: *Ann. Phys.* **37**, 303 (1940). — [20] LAMERIS, P. F.: *Absorptiemetingen aan eenigen metalen*. Diss. Groningen 1936. — [21] LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Physikalisch-chemische Tabellen*, 5. Aufl. Berlin: Springer 1923—1936. — [22] MALSCH, J.: *Ann. Phys.* **7**, 360 (1930). — [23] MARTIN, G.: *Ann. Phys.* **38**, 615 (1940). — [24] MAYER, H.: *Physik dünner Schichten*, Bd. I.

Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1950. — [25] MINOR, R. S.: Ann. Phys. **10**, 581 (1903). — [26] MOTT, N. F., and H. JONES: The Theory of the Properties of Metals and Alloys. New York: Oxford University Press 1936. — [27] MOTT, N. F., and C. ZENER: Proc. Cambridge Philos. Soc. **30**, 249 (1934). — [28] PAULING, L.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **114**, 181 (1927). — [29] PENNINGTON, J. V.: Phys. Rev. **39**, 953 (1932). — [30] PRICE, D. J.: Proc. Phys. Soc. Lond. **59**, 118, 131 (1947); A **62**, 278, 661 (1949). — [31] RAMANATHAN, K.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **65**, 532 (1952). — [32] REESER, C. A.: Arch. Neerl., Ser. III A **6**, 225 (1922). — [33] REID, C.: Phys. Rev. **60**, 161 (1941). — [34] REUTER, G. E. H., and E. H. SONDHEIMER: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **195**, 336 (1948). — [35] SABINE, G. B.: Phys. Rev. **55**, 1064 (1939). — [36] SEITZ, F.: The Modern Theory of Solids. New York: Mc Graw-Hill Book Comp. 1940. — [37] SIMONS, C. E. F.: Physica, Haag **10**, 141 (1943). — [38] SOMMERFELD, A., u. H. BETHE: Handbuch der Physik, Bd. 24/2, S. 333. 1933. — [39] SQUIRE, C. F.: J. Appl. Phys. **11**, 779 (1940). — [40] VOGT, E.: Ann. Physik **3**, 82 (1948). — [41] WAHLIN, H. B., and R. WRIGHT: J. Appl. Phys. **13**, 40 (1942). — [42] WALKENHORST, W.: Z. techn. Phys. **22**, 14 (1941). — [43] WEIL, R.: Proc. Phys. Soc. Lond. **60**, 8 (1948). — [44] WEISS, K.: Ann. Physik **2**, 1 (1948). — [45] WILSON, A. H.: The Theory of Metals. Cambridge: University Press 1936.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen

## Kernresonanzstreuung von $\gamma$ -Strahlen an $V^{51}$

Von

HERWIG SCHOPPER

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. Dezember 1955)

Die Resonanzstreuung der dem  $K$ -Einfang von  $Cr^{51}$  folgenden 325 keV-Gammastrahlung an  $V_2O$  wird untersucht. Die bei der Emission und Absorption der  $\gamma$ -Strahlung auftretenden Rückstoßverluste wurden auf zweierlei Weise kompensiert: 1. Durch die thermische Bewegung der Chromatome bei Erhitzen auf  $1200^\circ C$  und 2. Durch den beim  $K$ -Einfang auftretenden Neutrino-rückstoß in gasförmiger Quelle. Die Lebensdauer für den ersten angeregten Zustand des  $V^{51}$  ergibt sich zu  $(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$  sec. Durch Vergleichsmessungen an  $Cr_2O_3$  wurden nichtresonante Streustrahlungen ausgeschaltet.

### 1. Einleitung

Die Resonanzfluoreszenzstrahlung ist in der Atomhülle eine bekannte Erscheinung. Sehr bald wurde daher nach einem ähnlichen Effekt bei der Streuung von  $\gamma$ -Strahlung an Atomkernen gesucht<sup>1, 2</sup>. Jedoch erst vor wenigen Jahren gelang es MOON<sup>3</sup> zum ersten Male  $\gamma$ -Resonanzstreuung nachzuweisen, wobei die Emission und Streuung an Kernen der gleichen Art erfolgte. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, daß bei der Emission und Absorption des  $\gamma$ -Quants ein Teil der Energie (meistens einige eV) als Rückstoßenergie des Kernes verlorengeht. Da die Resonanzen sehr schmal sind ( $\Gamma \lesssim 10^{-3}$  eV), ist dann die Resonanzbedingung nicht mehr erfüllt. Um sie wieder herzustellen, muß dem Kern vor Aussendung des  $\gamma$ -Quants eine zusätzliche, genügend große Geschwindigkeit erteilt werden, so daß durch DOPPLER-Effekt das Quant wieder die für die Resonanz nötige Energie erhält.

Dem Kern kann eine zusätzliche Geschwindigkeit auf drei Arten erteilt werden:

1. Durch mechanische Bewegung, indem das radioaktive Präparat an einer Ultrazentrifuge befestigt wird<sup>3, 4</sup>.
2. Durch die thermische Bewegung, bei Erhitzen der Quelle auf hohe Temperaturen<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> KUHN, W.: Phil. Mag. **8**, 625 (1929).

<sup>2</sup> MEITNER, L., u. H. H. HUFFELD: Z. Physik **67**, 147 (1930).

<sup>3</sup> MOON, P. B.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **63**, 1189 (1950); **64**, 76 (1951).

<sup>4</sup> MOON, P. B., u. W. G. DAVEY: Proc. Phys. Soc. Lond. A **66**, 956 (1953).

<sup>5</sup> Vgl. MALMFORS, K. G.: Beta- und Gamma-Ray Spectroscopy, herausgeg. von K. SIEGBAHN. 1955.

3. Ausnutzung des Rückstoßes eines der  $\gamma$ -Emission vorangehenden radioaktiven Zerfalls.

Alle drei Methoden sind nicht allgemein anwendbar. Die erste ist nur in günstigen Fällen brauchbar, da die erreichbare Geschwindigkeit durch die mechanische Festigkeit der Zentrifuge begrenzt ist. Bei der zweiten muß die radioaktive Substanz auf etwa  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt werden können. Bei der dritten muß der Rückstoß des vorhergehenden Zerfalls ausreichen, um den  $\gamma$ -Rückstoß kompensieren zu können. Außerdem muß dabei die Quelle im allgemeinen gasförmig sein, da andernfalls die Rückstoßenergie durch Zusammenstöße mit anderen Atomen vor der  $\gamma$ -Emission verlorengeht. Bei allen drei Methoden muß der emittierende Kern mit genügender Häufigkeit als natürliches Isotop vorkommen, damit genügend Streusubstanz zur Verfügung steht.

Aus dem effektiven Wirkungsquerschnitt für die Resonanzstreuung läßt sich die Niveaubreite und daraus die Lebensdauer  $\tau$  bestimmen. Da der Wirkungsquerschnitt um so größer ist, je kleiner  $\tau$  ist, können mit Hilfe der Resonanzstreuung gerade solche Lebensdauern gemessen werden ( $\tau \lesssim 10^{-10}$  sec), die durch verzögerte Koinzidenzen nicht mehr bestimmt werden können.

Trotz der oben erwähnten Einschränkungen wurde die Resonanzstreuung an einer Reihe von Kernen beobachtet<sup>5,6</sup>. Bisher wurden jedoch fast ausschließlich schwere Kerne untersucht, da hierbei die Rückstoßenergien verhältnismäßig klein sind. Hier soll gezeigt werden, daß die Methoden 2 und 3 mit gleicher Genauigkeit auch bei mittelschweren Kernen anwendbar sind.

Es wurde die beim  $K$ -Einfang von  $\text{Cr}^{51}$  emittierte 325 keV-Gammastrahlung an  $\text{V}_2\text{O}_5$  gestreut. Natürliches Vanadium besteht aus  $V^{51}$ . Zur Kompensation der Rückstoßverluste wurden Messungen mit heißer (etwa  $1200^\circ\text{C}$ ) und mit gasförmiger Quelle ausgeführt. Für die letzteren Messungen wurde das radioaktive Chrom in Chromylchlorid umgewandelt, das leicht flüchtig ist. Der beim  $K$ -Einfang auftretende Neutrinorückstoß reicht aus und ist im Falle der gasförmigen Verbindung imstande, die  $\gamma$ -Rückstoßverluste zu kompensieren. Die Ergebnisse beider Messungen stimmen innerhalb der Meßfehler überein. Für die Lebensdauer des ersten angeregten Niveaus des  $V^{51}$  ergibt sich der Wert  $\tau = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$  sec.

Die Bestimmung der Lebensdauern angeregter Zustände leichter und mittelschwerer Kerne ist von großem theoretischen Interesse. Bisher liegen dafür ( $A \lesssim 100$ ) jedoch nur vereinzelte Messungen vor<sup>7</sup>.

<sup>6</sup> Vgl. METZGER, F. R.: Proc. of the 1954 Glasgow-Conference on Nuclear and Meson Physics. S. 201: Pergamon Press 1955.

<sup>7</sup> Vgl. GOLDHABER, M., u. A. W. SUNYAR: Beta- und Gamma-Ray Spectroscopy, herausgeg. von K. SIEGBAHN. 1955.



## 2. Theorie

Bei den in der Einleitung angegebenen drei Methoden gelten für den effektiven Wirkungsquerschnitt der Resonanzstreuung verschiedene Beziehungen. Getrennte Formeln für jeden der drei Fälle wurden von verschiedenen Autoren angegeben. Im folgenden wird eine allgemeine Beziehung mitgeteilt, aus der sich die Spezialfälle leicht ableiten lassen. Dadurch ist es besser möglich, die Gültigkeitsbereiche der verschiedenen Näherungen zu übersehen.

Für den Wirkungsquerschnitt der Resonanzstreuung gilt<sup>5</sup>

$$\sigma = g \cdot \frac{\lambda^2}{8\pi} \cdot \frac{\Gamma^2}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2} \quad (1)$$

( $g$  statistischer Faktor,  $\lambda$  und  $E$  Wellenlänge und Quantenenergie der einfallenden  $\gamma$ -Strahlung,  $E_0$  und  $\Gamma$  Anregungsenergie und Breite des Resonanzniveaus).

Für die effektive Quantenenergie gilt bei Berücksichtigung des DOPPLER-Effektes und der Rückstoßverluste bei Emission und Absorption in erster Näherung:

$$E = E_0 \left( 1 + \frac{u_z}{c} - \frac{E_0}{Mc^2} \right). \quad (2)$$

$u_z$  ist die zur Emissionsrichtung entgegengesetzte Geschwindigkeitskomponente des Kernes vor der  $\gamma$ -Emission und  $M$  die Masse des Kernes.

Es gilt  $u_z = v_z + w_z$ , wobei  $v_z$  die entsprechende Komponente der thermischen Geschwindigkeit ist und  $w_z$  von der mechanischen Bewegung oder einem vorhergehenden Zerfall herrührt. Sind  $P(v_z)dv_z$  und  $F(w_z)dw_z$  die auf 1 normierten Verteilungsfunktionen von  $v_z$  und  $w_z$ \*, dann ergibt sich für den effektiven Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_{\text{eff}} = g \cdot \frac{\lambda^2}{8\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma^2 P(v_z) dv_z F(w_z) dw_z}{(E_0/c)^2 (v_z + w_z - u_\gamma)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2} \quad (3)$$

mit  $u_\gamma = E_0/Mc$ .

Der Integrand besitzt ein scharfes Maximum bei  $v_z = u_\gamma - w_z$ , dessen Breite ( $\Gamma \lesssim 10^{-3}$  eV) im allgemeinen klein ist gegenüber der Breite der thermischen Verteilung. Es wird daher nur ein kleiner Fehler verursacht, wenn man  $P(v_z)$  ersetzt durch  $P(u_\gamma - w_z)$ . Dann gilt:

$$\sigma_{\text{eff}} = g \frac{\lambda^2}{8\pi} \int_{-\infty}^{\infty} P(u_\gamma - w_z) F(w_z) dw_z \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma^2 dv_z}{(E_0/c)^2 (v_z + w_z - u_\gamma)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2} \quad (4)$$

\*  $P(v_z)$  ist die gegenseitige Geschwindigkeitsverteilung der Kerne von Quelle und Streuer. Es gilt daher  $P(v_z)dv_z = \sqrt{\frac{M}{4\pi kT}} e^{-\frac{Mv_z^2}{4kT}} dv_z$ .  $F(w_z)$  hängt von der Art des vorhergehenden Zerfalls ab. Bei mechanischer Bewegung ist  $F(w_z) = 0$  für alle  $w_z$  außer für  $w_z^0$ .

Das zweite Integral läßt sich ausführen und ergibt den Wert  $2\pi \Gamma c/E^3$ .

Dann erhält man aus (4)

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{g}{8E^3} \frac{h^2 c^2}{\pi k T} \Gamma \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{M(u_\gamma - w_z)^2}{4kT}} F(w_z) dw_z. \quad (5)$$

In den meisten Fällen kann dieser Ausdruck weiter spezialisiert werden.

a) Werden den Kernen keine zusätzlichen Geschwindigkeiten erteilt ( $w_z = 0$ ), aber die Quelle auf eine hohe Temperatur gebracht, dann geht (5) über in die von MALMFORS<sup>8</sup> angegebene Formel

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{g}{4} \frac{h^2 c^4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{M}{E^4} \Gamma \cdot \phi \cdot e^{-\phi^2} \quad (6)$$

mit

$$\phi^2 = (E/c)^2 \cdot \frac{1}{2k(T_1 + T_2)}$$

( $T_1, T_2$  Temperaturen der Quelle und des Streuers\*).

b) Den Kernen der Quelle wird eine einheitliche Geschwindigkeitskomponente  $w_z^0$  erteilt (z.B. auf einer Zentrifuge).  $F(w_z)$  entartet dann zu einer  $\delta$ -Funktion und aus (5) erhält man die von MOON<sup>3</sup> angegebene Formel

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{g}{8E^3} \frac{h^2 c^2}{\pi k T} \Gamma e^{-\frac{M(u_\gamma - w_z)^2}{4kT}}. \quad (7)$$

c) Durch den Rückstoß eines vorhergehenden Zerfalls werden den Kernen der Quelle Geschwindigkeitskomponenten  $w_z$  erteilt, deren Verteilung  $F(w_z)$  breit sei gegenüber der thermischen Verteilung. Der Integrand in (5) besitzt dann ein scharfes Maximum bei  $u_\gamma - w_z = 0$ .  $F(w_z)$  kann daher durch  $F(u_\gamma)$  ersetzt und vor das Integral gezogen werden. Für den Wirkungsquerschnitt ergibt sich dann wegen der Normierung von  $P$  die Gleichung

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{g}{4E^3} \frac{h^2 c^3}{\pi k T} \Gamma F(u_\gamma) = \frac{g}{4E^2} \frac{h^2 c^2}{\pi k T} \Gamma f(E). \quad (8)$$

Auf der rechten Seite wurde an Stelle der Geschwindigkeitsverteilung  $F(w_z)$  die Energieverteilung der Quanten  $f(E)$  eingeführt\*\*. In dieser Form wurde die Gleichung von ILAKOVAC<sup>9</sup> angegeben. Da die Rückstoßenergie meist mehrere eV beträgt, gilt die Näherung (8) in vielen Fällen. Bei hoher Quelltemperatur und kleiner Rückstoßenergie muß dagegen Gl. (5) benutzt werden.

\* Bei verschiedener Temperatur von Quelle und Streuer ist  $T$  zu ersetzen durch  $(T_1 + T_2)/2$ .

\*\* Dabei wird benutzt, daß wegen (2)  $dE = (E/c) dw_z$  ist.

<sup>8</sup> MALMFORS, K. G.: Ark. för Fysik **6**, 49 (1952).

<sup>9</sup> ILAKOVAC, K.: Proc. Phys. Soc. Lond. A **67**, 601 (1954).

Aus dem gemessenen Wirkungsquerschnitt läßt sich in allen Fällen die Niveaubreite  $I'$  bestimmen. Da diese durch die Unschärferelation  $I'\tau = \hbar$  mit der Lebensdauer  $\tau$  verknüpft ist, läßt sich auch diese angeben\*.

### 3. Messungen mit heißer Quelle

In Fig. 1 ist die Meßanordnung dargestellt. Als Quelle dienten etwa 5 g metallisches Chrom in Pulverform mit einer Aktivität von mehreren

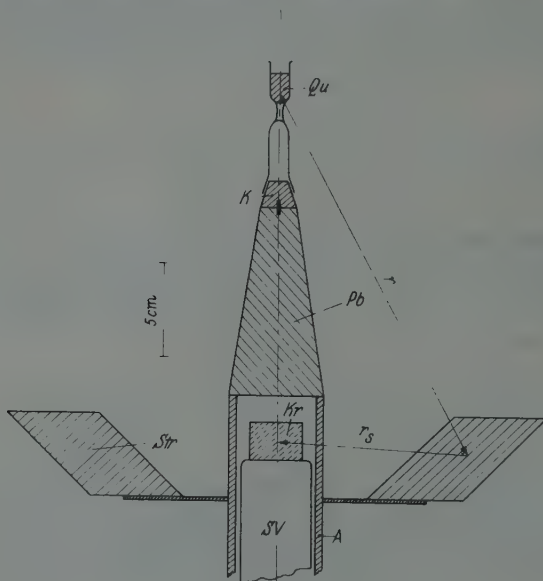


Fig. 1.  $Qu$   $Cr^{51}$ -Quelle in Quarzrohr;  $K$  abnehmbare Kappe;  $Pb$  Bleikegel;  $A$  zylindrische Bleiabschirmung 4 mm dick;  $Kr$  NaJ/Tl-Kristall;  $SV$  Sekundärelektronenvervielfacher;  $Str$  Streuer

hundert mC. Die effektive Präparatstärke ist jedoch etwa um einen Faktor 10 geringer, da nur etwa 10% des  $K$ -Einganges über das 325 keV-Niveau gehen<sup>10</sup>. Das Präparat befand sich in einem Quarzröhrchen, das am oberen, leicht abnehmbaren Teil des Bleikegels angekittet war, so daß es reproduzierbar abgenommen und wieder aufgesetzt werden konnte. Mit einem Sauerstoffgebläse konnte das Chrom auf etwa 1200° C erhitzt werden. Die Temperatur wurde mit einem Pyrometer gemessen. Die Temperaturdifferenzen innerhalb der Quelle betrugen etwa 50° C.

Die direkte Strahlung wurde durch einen 10 cm hohen Bleikegel abgeschirmt. Als Streusubstanz diente  $V_2O_5$ . Um die Resonanzstreuung

\*  $\tau$  ist nicht zu verwechseln mit der Halbwertszeit  $T_{1/2}$ . Es gilt  $(1 + \alpha) T_{1/2} = \tau \ln 2$  ( $\alpha$  = Konversionskoeffizient).

<sup>10</sup> BUNKER, M. E., u. J. W. STARNER: Phys. Rev. **97**, 1272 (1955).

von Störstrahlungen zu trennen, wurden Vergleichsmessungen an  $Cr_2O_3$  ausgeführt. Die Pulver wurden in ringförmige Hüllen aus dünnem Hartpapier eingefüllt und so festgestampft, daß sie etwa gleiche Volumina einnahmen. Die Masse von Streuer und Vergleichsstreuer betrug jeweils 1250 g.

Die gestreute Strahlung wurde mit einem NaJ/Tl-Kristall nachgewiesen, der unmittelbar auf einem Sekundärelektronenvervielfacher (Typ FS 9-A der Fernseh-AG, Darmstadt) aufsaß. Das Impulsspektrum wurde mit einem Einkanaldiskriminator analysiert. Die relative Halbwertsbreite  $\Delta U/U$  der 325 keV-Linie des  $Cr^{51}$  betrug etwa 16%.

Die Anordnung wurde so getroffen, daß der mittlere Streuwinkel etwa  $115^\circ$  betrug. Dadurch ist es möglich, die elastisch gestreuten von den im Streuer und an den Zimmerwänden unter großen Winkeln COMPTON-gestreuten Quanten abzutrennen, da diese dann eine wesentlich niedrigere Quantenenergie besitzen. Außerdem hat bei diesem Streuwinkel der COMPTON-Wirkungsquerschnitt für die benutzte Quantenenergie von 325 keV ein Minimum. Trotzdem ist dieser Wirkungsquerschnitt fast 4 Zehnerpotenzen größer als derjenige für die Resonanzstreuung\*. Dadurch ist es möglich, daß durch Überlagerung von zwei kleinen Impulsen ein elastisch gestreutes Quant vorgetäuscht wird. Diese Gefahr ist hier besonders groß, da bei einer Quantenenergie von 325 keV die beim COMPTON-Effekt unter großen Winkeln gestreuten Quanten etwa die halbe Quantenenergie besitzen. Um diesen Störeffekt auszuschalten, wurde der Zählkristall mit Blei umgeben, das die rückgestreuten Quanten viel stärker absorbiert als die elastisch gestreuten. Die Bleidicke wurde so lange erhöht bis der Intensitätsabfall der Absorption der 325 keV-Quanten entsprach. Dies war bei 4 mm Bleidicke der Fall. Außerdem wurde die Apparatur in der Mitte eines großen Zimmers aufgestellt, um die Zahl der von der Umgebung zurückgestreuten Quanten möglichst klein zu halten.

Das Spektrum der gestreuten Strahlung zeigte kein Photomaximum bei 325 keV, sondern fällt dort mit steigender Quantenenergie flach ab. Dies ist in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen<sup>8, 9, 11</sup> und rührt vermutlich daher, daß die Quanten zu einem großen Teil im Streuer Photoelektronen auslösen, die ihrerseits ein Bremsspektrum aussenden, das sich praktisch bis zur ursprünglichen Quantenenergie erstreckt.

Bei den Messungen wurde der Kanal des Diskriminators auf die 325 keV-Linie eingestellt (Kanalbreite 10 V, Linienbreite 16 V). Es wurde im allgemeinen zunächst 10 min mit kalter Quelle, dann 20 min

\* Für den COMPTON-Effekt folgt aus der KLEIN-NISHINA-Formel  $d\sigma/d\Omega = 1,8 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2/\text{sterad}$  für ein Elektron, während man aus den hier ausgeführten Messungen für die Resonanzstreuung  $d\sigma/d\Omega \approx 4 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{sterad}$  erhält.

<sup>11</sup> STRICKLER, T. D.: Phys. Rev. **92**, 923 (1953).

mit heißer Quelle und schließlich wieder 10 min mit kalter Quelle gemessen. Dadurch werden langsame Änderungen der elektronischen Apparatur weitgehend ausgeglichen. Solche Meßserien wurden abwechselnd mit  $V_2O_5$  und  $Cr_2O_3$  als Streuer ausgeführt. Die Messungen erstreckten sich etwa über zwei Wochen. Die Abnahme der Chromaktivität während dieser Zeit wurde berücksichtigt.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	Streuer	Impulszahl/min
1 Quelle 20°C . . . . .	ohne	$66,4 \pm 2,8$
2 Quelle 20°C . . . . .	$Cr_2O_3$	$86,4 \pm 0,4$
3 Zunahme bei Erhitzen der Quelle auf 1200°C . . . . .	$Cr_2O_3$	$1,7 \pm 0,6$
4 Quelle 20°C . . . . .	$V_2O_5$	$87,3 \pm 0,4$
5 Zunahme bei Erhitzen der Quelle auf 1200°C . . . . .	$V_2O_5$	$6,7 \pm 0,8$
6 Zunahme durch Resonanzstreuung . . . . .	$V_2O_5$	$5,0 \pm 1,0$
7 Quelle 250 cm seitlich vom Zähler . . . . .	ohne	$9700 \pm 50$

Die Differenz zwischen Zeile 1 und 2 rührt im wesentlichen von der elastischen Streuung der Quanten an gebundenen Elektronen (RAYLEIGH-Streuung) her. Sie besitzt die theoretisch zu erwartende Größenordnung. Die in Zeile 3 angegebene Zunahme wird vermutlich zum Teil von der bei heißer Quelle verringerten Selbstabsorption in der Quelle verursacht. Dieser überraschende Effekt kommt, wie MALMFORS<sup>8</sup> zeigte daher, daß beim Erhitzen um  $\Delta T$  die relative Dichteabnahme proportional zu  $3\kappa \cdot \Delta T$  ist, während sich die Wege der Quanten innerhalb der Quelle nur proportional zu  $\kappa \Delta T$  verlängern. ( $\kappa$  = Ausdehnungskoeffizient der Quelle.)

Daß nur eine geringe Erhöhung der Streuintensität durch Resonanzstreuung zu erwarten ist, läßt sich an Hand der Fig. 2a leicht einsehen. Hier ist die Verteilung einer der gegenseitigen Geschwindigkeitskomponenten der Atome in Quelle und Streuer für kalte und heiße Quelle angegeben. Man sieht, daß selbst bei einer Quellentemperatur von 1200°C nur sehr wenige Atome eine solche Geschwindigkeitskomponente besitzen, daß dadurch die Rückstoßverluste ausgeglichen werden.

Da die Nachweiswahrscheinlichkeit für die gestreute und die direkte Strahlung die gleiche ist, läßt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt  $d\sigma_{\text{eff}}/d\Omega$  ohne Kenntnis der Zählerempfindlichkeit aus der Gleichung

$$\frac{I_{\text{st}}}{I_0} = N \frac{r_0^2}{r^2 r_s^2} \cdot \frac{d\sigma_{\text{eff}}}{d\Omega} \quad (9)$$

bestimmen. Hierbei bedeutet:  $I_{\text{st}}$  Intensität der Streustrahlung;  $I_0$  Intensität der direkten Strahlung, wenn sich die Quelle im Abstand  $r_0$  vom Zähler befindet;  $r$  Abstand zwischen Quelle und Streuer;  $r_s$  Abstand



zwischen Streuer und Zähler (vgl. Fig. 1);  $N$  Zahl der Vanadiumatome im Streuer.

Damit erhält man für den differentiellen Wirkungsquerschnitt den Wert  $(4,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{sterad}$ . Bei seiner Berechnung wurde die Ausdehnung des Streuers und des Zählkristalles, sowie die Absorption im Streuer berücksichtigt.

Da die Winkelverteilung praktisch isotrop ist\*, ergibt sich für den gesamten Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{eff}} = 4\pi d\sigma_{\text{eff}}/d\Omega = (5,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-29} \text{ cm}^2$ .

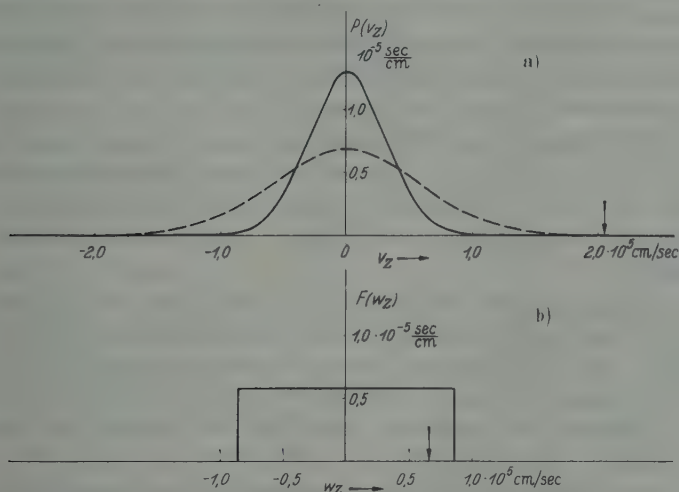


Fig. 2 a u. b. a Verteilung  $P(v_z)$  der thermischen Geschwindigkeitskomponente  $v_z$  der Cr-Atome entgegen der Emissionsrichtung des Gammaquants. — Quelle und Streuer bei  $20^\circ \text{C}$ ; - - - - - Quelle bei  $1200^\circ \text{C}$ , Streuer bei  $20^\circ \text{C}$ . b Verteilung  $F(w_z)$  der durch den Neutronrückstoß verursachten Geschwindigkeitskomponente  $w_z$  der Chromylchloridmoleküle entgegen der Emissionsrichtung des Gammaquants. Die Pfeile kennzeichnen denjenigen Wert der Geschwindigkeitskomponente, bei dem Resonanzstreuung eintritt

Mit Hilfe von Gl. (6) erhält man für die Lebensdauer  $\tau = (1,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-10} \text{ sec}$ . Die Fehlerangabe enthält den statistischen Fehler und die Unsicherheit in der Temperaturbestimmung. Die Auswertung mit Hilfe der Näherung (6) ist gerechtfertigt, da die Lebensdauer wesentlich länger ist als die mittlere Stoßzeit der Atome untereinander, die etwa  $10^{-13} \text{ sec}$  beträgt. Deshalb bleiben Rückstoßgeschwindigkeiten, die die Kerne durch den vorhergehenden  $K$ -Einfang erfahren, auf die  $\gamma$ -Emission ohne Einfluß.

\* Der Grundzustand und der erste angeregte Zustand von  $V^{51}$  besitzen den Spin  $7/2$  bzw.  $5/2$ . Die Winkelverteilung ist daher die gleiche wie bei einer  $\gamma - \gamma$ -Kaskade mit den Spins  $7/2 - 5/2 - 7/2$ . Für eine  $M1$ -Strahlung ist die Anisotropie in diesem Fall kleiner als etwa 2%. Bei einer Beimischung von 13%  $E2$  wird sie nur um etwa 1% größer. Auf eine Messung der Winkelverteilung wurde daher verzichtet (vgl. Abschnitt 5).

#### 4. Messungen mit gasförmiger Quelle

Beim  $K$ -Einfang (Übergang zwischen zwei Niveaus mit der Energiedifferenz  $E_k$ ) erleiden die Kerne mit der Masse  $M$  durch die Aussendung eines Neutrinos eine einheitliche Rückstoßgeschwindigkeit  $w = E_k/Mc$ . Wird ein Gammaquant emittiert, so lange der Kern noch diese Geschwindigkeit besitzt, dann erfährt es eine DOPPLER-Verschiebung  $\Delta E = (w_z/c) E_0 = (E_k E_0 \cos \alpha)/Mc^2$ , wobei  $E_0$  die Quantenenergie bei ruhendem Kern und  $\alpha$  den Winkel zwischen der Flugrichtung des Quants und des Neutrinos bedeuten. Die Rückstoßverluste bei der Emission und Absorption des Quants betragen  $E_0^2/Mc^2$  (vgl. Abschnitt 2). Sollen diese durch den Neutrinerückstoß kompensiert werden, dann muß  $E_k$  größer als  $E_0$  sein.

Beim  $K$ -Einfang von  $\text{Cr}^{51}$  beträgt die beim Übergang zum Grundzustand freiwerdende Energie 750 keV<sup>12</sup>. Beim Übergang zum 325 keV-Niveau ist daher  $E_k = 425$  keV. Die Resonanzbedingung ist dann erfüllt, wenn Neutrino und Gammaquant einen Winkel von  $140^\circ$  einschließen.

Im Gegensatz zu den Messungen mit heißer Quelle erwartet man hier zunächst einen großen Effekt, da eine verhältnismäßig hohe Zahl von Molekülen die zur Kompensation der Rückstoßverluste notwendige Geschwindigkeitskomponente erhalten (vgl. Fig. 2b). Soll sich aber der Neutrinerückstoß voll auswirken, dann muß die Stoßzeit der Moleküle untereinander groß gegenüber der Lebensdauer der Gammaemission sein. Dies ist nur mit Hilfe einer gasförmigen Quelle zu erreichen, in der bei Normalbedingungen die Stoßzeit etwa  $10^{-8}$  sec beträgt. Da aus geometrischen Gründen das Volumen vorgegeben ist, wird die verwendbare Quellenstärke sehr beschränkt, so daß die meßbare Streuintensität wieder sehr gering ist. Allerdings sind hierbei Störungen durch die Überlagerung von COMPTON-gestreuten Quanten nicht zu befürchten, da die effektiven Wirkungsquerschnitte für die Resonanz- und die COMPTON-Streuung etwa von gleicher Größenordnung sind, im Gegensatz zu den Messungen mit heißer Quelle, bei denen derjenige für die COMPTON-Streuung um mehrere Zehnerpotenzen größer ist als der für die Resonanzstreuung (vgl. Fig. 2).

Das metallische, radioaktive Chrom wurde in Chromylchlorid umgewandelt, das leicht flüchtig ist. Dazu wurden etwa 0,2 g Chrom mit KOH bei  $660^\circ\text{C}$  mehrere Stunden erhitzt. Dabei bildet sich Kaliumchromat. Dieses wurde in einem kleinen Glaskolben mit NaCl vermischt und langsam konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Das sich dabei bildende Chromylchlorid wurde bei  $120^\circ\text{C}$  in einen zweiten Kolben

<sup>12</sup> HEYDENBURG, N. P., u. G. M. TEMMER: Nuclear Data Cards, 55-6-53.

destilliert. Dieser Kolben wurde mit einer rotierenden Pumpe bei gleichzeitiger Kühlung mit flüssiger Luft ausgepumpt und abgezogen. Er diente als Strahlungsquelle und hatte einen Durchmesser von 5 cm und eine Länge von 12 cm. Um das Chromylchlorid vollständig in Gasphase zu bringen, wurde er mit warmer Luft angeblasen, so daß er eine Temperatur von etwa 80° C besaß. Die Meßanordnung ist ähnlich wie bei den Messungen mit heißer Quelle (Fig. 1). Da jetzt die Quelle etwa 200mal schwächer ist, konnte die Höhe des Bleikegels halbiert werden, wodurch der Abstand Quelle—Streuer etwas kleiner wurde.

Es wurde ohne und mit Präparat mit  $Cr_2O_3$  und  $V_2O_5$  als Streuer jeweils etwa 10 min gemessen. Die Messungen dauerten etwa eine Woche. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Kanalbreite des Einkanaldiskriminators betrug bei diesen Messungen 7 V bei einer Linienbreite von etwa 9 V.

Tabelle 2

	Streuer	Impulszahl/min
Ohne Präparat . . . . .	$Cr_2O_3$	$77,6 \pm 0,6$
Zunahme mit Präparat . . . . .	$Cr_2O_3$	$1,3 \pm 0,9$
Ohne Präparat . . . . .	$V_2O_5$	$78,7 \pm 0,4$
Zunahme mit Präparat . . . . .	$V_2O_5$	$5,0 \pm 0,6$
Zunahme durch Resonanzstreuung . . . . .	$V_2O_5$	$3,7 \pm 1,0$
Präparat 95 cm seitlich vom Zähler. . . . .	—	$300 \pm 5$

Die Erhöhung bei Streuung an  $Cr_2O_3$  wird vermutlich durch die Bremsstrahlung der im Streuer ausgelösten Photoelektronen hervorgerufen.

Der Wirkungsquerschnitt wurde analog wie in Abschnitt 3 berechnet. Man erhält  $d\sigma_{\text{eff}}/d\Omega = (0,71 \pm 0,19) \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2/\text{sterad}$  und  $\sigma_{\text{eff}} = (8,9 \pm 2,4) \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ .

Die Lebensdauer läßt sich aus Gl. (8) berechnen. Die Verteilungsfunktion  $F(w_z)$  für die Geschwindigkeitskomponente  $w_z$  der Kerne infolge des Neutrinorückstoßes ist wegen der räumlichen Isotropie der Verteilung von  $w$  ein Rechteck, das sich von  $-E_R/Mc$  bis  $+E_R/Mc$  erstreckt (Fig. 2b). Wegen der Normierung von  $F(w_z)$  folgt  $F(u_\gamma) = Mc/2E_k$ . Da die auf das Chromatom durch den Neutrinorückstoß übertragene Energie 1,9 eV beträgt, reicht sie nicht aus, um das sechsfach gebundene Chromatom aus dem Molekülverband zu lösen (die Energien für eine Valenzbildung liegen etwa zwischen 2 und 6 eV). Für  $M$  ist daher die Masse des Chromylchloridmoleküls einzusetzen. Damit ergibt sich für die Lebensdauer der Wert  $\tau = (1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ sec}$ . Eine Berücksichtigung der thermischen Geschwindigkeiten mit Hilfe der Gl. (5) ergibt nur eine Änderung von etwa 4%.

Der hier ermittelte Wert stimmt mit dem bei heißer Quelle gemessenen innerhalb der Meßfehler überein. Als Mittel erhält man  $\tau = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$  sec. Die hier erreichte Genauigkeit entspricht derjenigen, die bei Resonanzstreuung an schweren Kernen und bei Messungen mit verzögerten Koinzidenzen erzielt werden kann.

## 5. Diskussion

Aus Messungen des Konversionskoeffizienten<sup>13</sup> erscheint es wahrscheinlich, daß die 325 keV-Gammalinie des  $V^{51}$  einem  $M1+E2$ -Übergang entspricht, wobei die  $E2$ -Beimischung etwa 13% beträgt. Für einen solchen Übergang erhält man unter Zugrundelegung des Einteilchenmodells<sup>14</sup> eine theoretische Lebensdauer des 325 keV-Niveaus  $\tau = 1,2 \cdot 10^{-12}$  sec (Übergang eines einzelnen Protons, da  $V^{51}$  eine abgeschlossene Neutronenschale besitzt). Verglichen mit der experimentell bestimmten Lebensdauer ist die theoretische etwa um den Faktor 240 zu klein. Ähnliche Verzögerungsfaktoren wurden von GRAHAM und BELL<sup>15</sup> und DE WAARD<sup>16</sup> bei mehreren  $M1$ -Übergängen beobachtet. Diese Autoren bezeichnen solche Übergänge als empirisch verboten. Für einen Protonenübergang geben sie<sup>15</sup> die empirische Beziehung  $\tau = 1 \cdot 10^{-11} (E/\text{MeV})^{-3}$  sec an. Das hier gefundene  $\tau$  genügt dieser Gleichung. Damit ergibt sich eine Bestätigung der Messungen des Konversionskoeffizienten, daß es sich nämlich im wesentlichen um einen  $M1$ -Übergang handelt\*.

Bei Einteilchenübergängen rühren die Verzögerungsfaktoren vermutlich daher, daß die Übergänge  $\Delta l$  verboten sind<sup>15,16</sup>. Bei dem hier untersuchten Übergang handelt es sich jedoch vermutlich nicht um einen Einteilchenübergang, da sich aus der Untersuchung des Beta-Zerfalls<sup>13,17</sup> des  $Ti^{51}$  für das 325 keV-Niveau des  $V^{51}$  der Spin  $5/2^-$  ergibt, während man auf Grund des Einteilchenmodells  $p_{3/2}$  erwarten würde. Das  $5/2$ -Niveau läßt sich jedoch als angeregter Mehrteilchenzustand (mit der Seniorität  $s=3$ ) der  $f_{7/2}^3$ -Konfiguration des Grundzustandes verstehen<sup>18</sup>. Es

\* Die Lebensdauern für  $E1$ - und  $M2$ -Übergänge würden am nächsten liegen und nach dem Einteilchenmodell die Werte  $1,4 \cdot 10^{-14}$  sec bzw.  $1,8 \cdot 10^{-8}$  sec besitzen.

<sup>13</sup> BUNKER, M. E., u. J. W. STARNER: Phys. Rev. **97**, 1272 (1955). Erratum erscheint demnächst in Phys. Rev. Herrn BUNKER bin ich für die vorzeitige Überlassung von Ergebnissen zu Dank verpflichtet.

<sup>14</sup> WEISSKOPF, V. F.: Phys. Rev. **83**, 1073 (1951).

<sup>15</sup> GRAHAM, R. L., u. R. E. BELL: Canad. J. Phys. **31**, 377 (1953).

<sup>16</sup> WAARD, H. DE: Phys. Rev. **99**, 1045 (1955).

<sup>17</sup> STERK, M. J., R. H. NUSSBAUM u. A. H. WAPSTRA: Physica, Haag **21**, 441 (1955).

<sup>18</sup> Vgl. NUSSBAUM, R. H.: Thesis Amsterdam 1954. Nuclear Levels in the Neighbourhood of the  $1f_{7/2}$  state.

scheint jedoch auch eine Beimischung eines  $p$ -Zustandes vorhanden zu sein<sup>13,18</sup>.

Auf Grund dieses Mehrteilchenzustandes ist der Verzögerungsfaktor qualitativ verständlich<sup>19</sup>. Eine quantitative Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten für Mehrteilchenzustände scheint noch nicht vorzuliegen. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß bisher abgesehen von ganz wenigen Ausnahmen die Lebensdauern von  $E1$ -,  $E2$ - und  $M1$ -Übergängen nur bei schweren Kernen ( $A \gtrsim 100$ ) gemessen wurden<sup>7</sup>.

Herrn Professor Dr. R. FLEISCHMANN bin ich für seine fördernde Unterstützung und viele Anregungen zu großem Dank verpflichtet.

---

<sup>19</sup> Vgl. MOSZKOWSKI, S. A.: Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, herausgeg. von K. SIEGBAHN. 1955.



Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

## Kollektive und individuelle Freiheitsgrade beim Helium II

Von

W. BRENIG

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. Dezember 1955)

Der HAMILTON-Operator eines realen BOSE-Gases von  $N$  Teilchen der Masse  $m$  wird durch eine Koordinatentransformation in einen „kollektiven“ und einen „individuellen“ Anteil zerlegt. Die kollektiven Anregungen entsprechen  $N$  longitudinalen Schallwellen mit einem Spektrum  $\varepsilon(k) = \hbar k c$ ,  $k < k_D$  ( $c$  die Schallgeschwindigkeit,  $k_D$  die DEBYE-Frequenz). Das Spektrum des individuellen Anteils ist im wesentlichen das eines idealen BOSE-Gases von  $2N/3$  Teilchen mit der Masse  $m^* = 3m/2$ , bei dem jedoch Anregungen mit Impulsen  $\hbar k < \hbar k_D$  verboten sind. Die individuellen Anregungen haben große Ähnlichkeit mit den quantisierten Wirbelringen von ONSAGER und FEYNMAN. Die spezifische Wärme des gesamten Systems besitzt einen Sprung, als Folge einer BOSE-EINSTEIN-Kondensation der individuellen Anregungen. Sie hat oberhalb des  $\lambda$ -Punktes einen Wert von  $c_v \approx Nk$  in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert beim He.

1. Die LANDAUSCHE Theorie [9] der Superfluidität des He II nimmt an, daß die Gesamtenergie sich als Summe von Energien einzelner angeregter „Teilchen“ schreiben läßt:

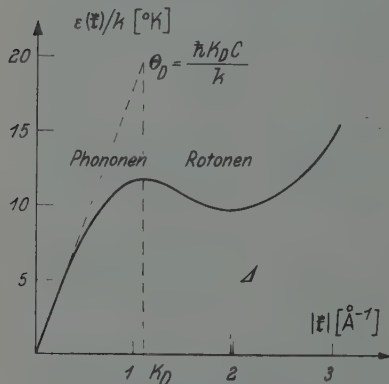


Fig. 1. Energie der elementaren Anregungen im He II als Funktion ihrer Wellenzahl nach LANDAU [9]

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}}.$$

Die angeregten Teilchen besitzen die Energie  $\varepsilon(k)$  und den Impuls  $\hbar k$  und genügen der BOSE-Statistik, wie die He-Atome selbst. Sie entsprechen nach LANDAU jedoch nicht angeregten He-Atomen, sondern kollektiven Anregungen (Quasiteilchen, Excitonen), d.h. Bewegungen an denen viele He-Atome gleichzeitig teilnehmen. Und zwar bei kleineren  $k$  Phononen ( $\varepsilon = \hbar k c$ ,  $c$  die Schallgeschwindigkeit), bei größeren

$k$  „Rotonen“ mit dem Spektrum  $\varepsilon(k) = \Delta + \hbar^2 (k - k_0)^2 / 2m^*$  (s. Fig. 1). Die Bezeichnung „Roton“ stammt aus einer früheren Arbeit von LANDAU [8], in der ein Zusammenhang dieser Anregungen mit quantisierten

hydrodynamischen Wirbeln angenommen wurde. Durch geeignete Wahl der drei Parameter  $\Delta$ ,  $k_0$  und  $m^*$  erreicht LANDAU eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Messungen der spezifischen Wärme  $c_v(T)$  und der Aufteilung der Dichte  $\rho$  in den superfluiden Anteil  $\rho_s(T)$  und den Normalanteil  $\rho_n(T)$  des Zweiflüssigkeitsmodells. Die Größen  $\rho_s$  und  $\rho_n$  sind nach LANDAU nicht thermische Mittelwerte irgendwelcher atomistischer Größen wie in der ursprünglichen Auffassung von TISZA-LONDON (bei ihnen ist im wesentlichen  $\rho_s$  proportional der mittleren Teilchenzahl im Grundzustand), sondern indirekt definiert durch die Trägheitseigenschaften der Quasiteilchen. Es ist nach LANDAU [9]:

$$\left. \begin{aligned} \rho_n &= \rho_n^{\text{rot}}(T) + \rho_n^{\text{phon}}(T) \\ \rho_n^{\text{rot}} &= \frac{N_{\text{rot}}(T)}{V} \frac{\hbar^2 k_0^2}{3 k T} \\ [N_{\text{rot}} \text{ die mittlere Zahl der thermisch angeregten Rotonen, s. (2a)}], \\ \rho_n^{\text{phon}} &= \frac{4}{3} \frac{E(T)}{V c^2} \\ [E(T) = N k T \frac{\pi^4}{5} \left( \frac{\hbar T}{\hbar k_D c} \right)^3 \text{ die mittlere Energie der Phononen}]. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Es wird angenommen, daß die Anomalie der spezifischen Wärme am  $\lambda$ -Punkt nichts mit einer BOSE-EINSTEIN-Kondensation zu tun hat. Dieser wird vielmehr definiert durch das Verschwinden des superfluiden Anteils, d.h.  $\rho_n(T_\lambda) = 0$ .

Die Versuche, das Rotonenspektrum aus einer quantisierten Hydrodynamik abzuleiten, wie LANDAU es ursprünglich vorhatte, sind bis heute fehlgeschlagen, vgl. dazu [1].

Dagegen hat FEYNMAN [5], [6] in einer Reihe sehr interessanter Abhandlungen ein Spektrum nach Art der Fig. 1 mit Hilfe eines Variationsansatzes aus der SCHRÖDINGER-Gleichung des Mehrteilchenproblems gewonnen. Die Größen  $k_0$  und  $m^*$  stimmen gut mit den von LANDAU angegebenen Werten überein.  $\Delta$  liegt um einen Faktor 1,5 bis 2 zu hoch, wie es bei einem Variationsverfahren nicht anders zu erwarten ist. Damit scheint ein großer Teil der LANDAUSCHEN Annahmen gerechtfertigt zu sein.

Es bleibt jedoch die Frage, wieso gerade bei der Temperatur wo  $\rho_n(T) = 0$  wird, ein Sprung in der spezifischen Wärme auftritt.

Aus dem LANDAUSCHEN Spektrum (Fig.1) bekommt man ohne zusätzliche Annahmen keinen Phasenübergang. Entweder muß man annehmen, daß es noch eine Beschränkung der Zahl der Anregungen gibt, dann bekäme man einen Übergang in Analogie zum idealen BOSE-Gas, oder der Phasenübergang wird durch irgendwelche Wechselwirkungen zwischen den Anregungen hervorgerufen. Das letztere ist zwar zur Zeit noch nicht ganz auszuschließen, es sei jedoch darauf hingewiesen, daß

naheliegende Wechselwirkungsansätze [5] für die Rotonen zwar einige empirisch nicht vorhandene Merkwürdigkeiten, jedoch nicht den bekannten  $\lambda$ -Punkt in der spezifischen Wärme zur Folge haben.

Andererseits hat FEYNMAN in einer weiteren Arbeit [4] gezeigt, daß die Anomalie in der spezifischen Wärme mit großer Wahrscheinlichkeit als BOSE—EINSTEIN-Kondensation gedeutet werden kann, was von anderen Arbeiten [3] bestätigt wird. Es liegt deshalb näher, nach einer Beschränkung der Zahl der Anregungen zu suchen. FEYNMAN kommt auf Grund seines Variationsansatzes zu einer Beziehung, welche grob gesagt lautet:

$$\sum_{k < k_D} \frac{\hbar \omega_k}{m c^2} n_k^{\text{phon}} + \sum_{k > k_D} n_k^{\text{rot}} \leq N. \quad (2)$$

Unter dieser Annahme ergibt sich ein Phasenübergang 2. Ordnung, jedoch liegt der  $\lambda$ -Punkt höher als in Wirklichkeit. Man muß nämlich merkwürdigerweise feststellen, daß die Zahl der thermisch angeregten Rotonen

$$\left. \begin{aligned} N_{\text{rot}}(T) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\frac{\epsilon(k)}{e^{\frac{\epsilon(k)}{kT}}} - 1} \approx \frac{V k_0^3}{\pi \lambda^*} e^{-\frac{\Delta}{kT}} \\ \epsilon(k) &= \Delta + \frac{\hbar^2 (k - k_0)^2}{2m^*}; \quad \lambda^* = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{m^* kT}} \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

bei  $T = 2,2^\circ \text{K}$  nur etwa  $0,15N$  beträgt. Der Beitrag der Phononen ist hier vernachlässigbar. Das heißt, die Möglichkeiten zu weiteren Anregungen sind noch lange nicht erschöpft. Man gewinnt so den Eindruck, daß entweder das LANDAUSche Spektrum etwas abgeändert werden muß, falls man den Phasenübergang einfach als eine BOSE—EINSTEIN-Kondensation der Rotonen deuten will [z.B. kann man durch eine geringfügige Erniedrigung von  $\Delta$  eine merkliche Vergrößerung  $N_{\text{rot}}(T_\lambda)$  erreichen], oder die Einschränkung (2) ist noch etwas schärfer, d.h. die BOSE-Kondensation tritt nicht erst ein, wenn die linke Seite von (2) gleich  $N$  wird, sondern schon bei einem kleineren Wert als  $N$ .

Die gute Übereinstimmung der LANDAUSchen Theorie mit den Messungen der spezifischen Wärme und der Geschwindigkeit des zweiten Schalls würde durch Abänderung von  $\Delta$  in der Nähe des  $\lambda$ -Punktes etwas verschlechtert. In diesem Gebiet darf man aber wohl nicht erwarten, daß alle Effekte mit Hilfe einer Einteilchentheorie beschrieben werden können. Wegen der großen Dichte der Anregungen spielen sicher Wechselwirkungen zwischen ihnen eine Rolle.

Eine sehr naive Deutung des LANDAUSchen Spektrums liegt nahe: Die ersten  $N$  Anregungen mit  $k < k_D (4\pi k_D^3/3 = (2\pi)^3 N/V)$  sind quantisierte longitudinale Schallwellen. Dies darf aus mehreren Gründen als

gesichert gelten\*. Es bleibt die Frage nach den  $2 \cdot N$  übrigen Freiheitsgraden. Im festen Körper wären es die transversalen Schallwellen. Da Flüssigkeiten keinen Schubmodul haben, können sich hier keine organisierten transversalen Bewegungen ausbilden. Jedoch können sich einzelne Atome nahezu ungehindert durch die übrigen hindurchbewegen, indem sie diese ein wenig beiseite schieben, wie Kugeln, welche sich in einer inkompressiblen Flüssigkeit bewegen. Nur kann man wegen der BOSE-Statistik nicht zwischen dem bewegten Teilchen und der umströmenden Flüssigkeit unterscheiden. Das Geschwindigkeitsfeld des ganzen Gebildes hat große Ähnlichkeit mit dem eines kleinen Wirbelringes (Fig. 2). Wir werden im folgenden sehen, daß diese Wirbelringe im wesentlichen ein Spektrum besitzen wie die LANDAUSchen Rotonen. Die Gesamtenergie schreibt sich dann

$$E = \sum_{k < k_D} \varepsilon(\mathfrak{k}) n_{\mathfrak{k}}^{\text{phon}} + \sum_{k > k_D} \varepsilon(\mathfrak{k}) n_{\mathfrak{k}}^{\text{rot}}.$$

Für die Zahl der Phononen existiert keine Einschränkung. Die Zahl ihrer Freiheitsgrade ist bestimmt durch die Einschränkung  $k < k_D$ . Anders für die Rotonen, bei denen beliebige  $k$ -Werte oberhalb  $k_D$  möglich sind. Da sie aus den  $2N$  transversalen Freiheitsgraden aufgebaut sind, erwartet man eine Beschränkung für die Rotonenzahl von der Form:

$$\sum_{\mathfrak{k}} n_{\mathfrak{k}}^{\text{rot}} \leq \frac{2}{\pi} N$$

was eine Verschärfung von (2) bedeutet.

2. *Kollektive Koordinaten und Impulse, klassisch.* Eine Abseparation kollektiver Bewegungen vom HAMILTON-Operator hat sich in der Theorie der Metallelektronen [2] und der Kernphysik [10] als nützlich erwiesen, und ist auch schon vom allgemeineren Standpunkt [11] aus diskutiert worden.

Die kollektiven Bewegungen des Elektronengases sind longitudinale Kompressionswellen wie beim Helium. Der Unterschied besteht nur darin, daß bei den Metallelektronen die ersten Anregungen über dem Grundzustand die Anregungen einzelner Teilchen sind, während die kollektiven Anregungen energetisch hoch über dem Grundzustand liegen. Beim He jedoch schließen die kollektiven Anregungen kontinuierlich an den Grundzustand an, und die Rotonen, welche große Ähnlichkeit

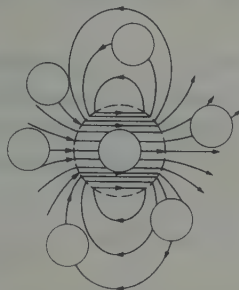


Fig. 2. Strömung der Nachbaratome um ein angeregtes He-Atom. Der gestrichelte Kreis entspricht dem Volumen, das einem He-Atom im Mittel zur Verfügung steht. Die ausgezogenen Kreise entsprechen dem Volumen der He-Atome. Das Strömungsbild im Außenraum ist das einer Potentialströmung um die bewegte gestrichelte Kugel

\* Vgl. dazu die qualitativen Betrachtungen von FEYNMAN [5], sowie die Übereinstimmung der spezifischen Wärme von He bei sehr tiefen Temperaturen mit der DEBYESchen Theorie.

mit einzelnen angeregten He-Atomen haben, sind durch eine Energielücke vom Grundzustand getrennt. Diese Tatsache macht, abgesehen von der anderen Form der Wechselwirkung und der BOSE-Statistik eine etwas andere Art der Behandlung nötig als bei den Metallelektronen. Wir beschreiben deshalb zunächst die Abseparation der kollektiven Freiheitsgrade in einer für unsere Zwecke geeigneten Form. Die geeigneten Variablen zur Beschreibung der longitudinalen Schallbewegung sind die FOURIER-Komponenten  $q_{\mathbf{f}}$  der Teilchendichte

$$q(\mathbf{r}) = \frac{N}{V} \sum_{\mathbf{f}} q_{\mathbf{f}} e^{-i\mathbf{f}\mathbf{r}} \quad (N = \text{Teilchenzahl}, V = \text{Periodizitätsvolumen}). \quad (3)$$

Wegen der Nebenbedingung  $q_{\mathbf{f}} = q_{-\mathbf{f}}^*$  bekommt man schon alle unabhängigen Koordinaten, wenn man sich z. B. auf die rechte Hälfte  $k_x \geq 0$  des  $\mathbf{f}$ -Raumes beschränkt.

Die kinetische Energie der Schallwellen lautet bis zu den quadratischen Gliedern in den  $q_{\mathbf{f}}$ :

$$T_k = \frac{m}{2} \frac{N}{V} \int v_{\text{Schall}}^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{f} \neq 0} \frac{Nm}{2k^2} \dot{q}_{\mathbf{f}} \dot{q}_{-\mathbf{f}}, \quad (4)$$

Dabei ist die linearisierte Kontinuitätsgleichung

$$\dot{\rho} + \frac{N}{V} \operatorname{div} v_{\text{Schall}} = 0$$

und

$$\operatorname{rot} v_{\text{Schall}} = 0$$

benutzt.

Wir summieren über alle  $\mathbf{f}$  und müssen dann bedenken, daß die unabhängigen Größen  $q_{\mathbf{f}}, q_{-\mathbf{f}}$  für  $k_x > 0$  zweimal vorkommen. Man bekommt dann für die zu den  $q_{\mathbf{f}}$  kanonisch konjugierten Impulse:

$$p_{\mathbf{f}} = \frac{\partial T_k}{\partial \dot{q}_{\mathbf{f}}} = \mu_{\mathbf{f}} \dot{q}_{-\mathbf{f}}; \quad \mu_{\mathbf{f}} = \frac{Nm}{k^2}. \quad (5)$$

Die potentielle Energie lautet bis zu den quadratischen Gliedern in den  $q_{\mathbf{f}}$  einschließlich:

$$V_k = \frac{mc^2}{2} \int \left( \rho - \frac{N}{V} \right)^2 d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{f} \neq 0} \frac{\mu_{\mathbf{f}} \omega_{\mathbf{f}}^2}{2} q_{\mathbf{f}} q_{-\mathbf{f}}; \quad \omega_{\mathbf{f}} = ck. \quad (6)$$

Eine Beschreibung der Dichteschwankungen durch Schallwellen hat jedoch nur für hinreichend lange Wellen, d. h. hinreichend kleine  $\mathbf{f}$  einen Sinn. Wir tragen dem dadurch Rechnung, daß wir die  $\mathbf{f}$ -Summation nur bis  $k_D$  erstrecken ( $4\pi k_D^3/3 = (2\pi)^3 N/V$ ). In der Nähe von  $k = k_D$  muß man dann außerdem damit rechnen, daß die Schallwellen eine Dispersion zeigen, ähnlich wie im festen Körper (vgl. Fig. 1).



Damit hat man die HAMILTON-Funktion:

$$H_k = \sum_{\mathbf{t} \neq 0}^{k_D} \left\{ \frac{p_{\mathbf{t}} p_{-\mathbf{t}}}{2\mu_{\mathbf{t}}} + \frac{\mu_{\mathbf{t}} \omega_{\mathbf{t}}^2}{2} q_{\mathbf{t}} q_{-\mathbf{t}} \right\}. \quad (7)$$

Später werden noch die zu den Dichteschwankungen gehörigen Teilchenverschiebungen interessieren. Ein Flüssigkeitsteilchen, welches sich im schallfreien Medium an einer Stelle  $\mathfrak{R}$  befindet, werde durch die Schallwellen an eine Stelle  $\mathfrak{R} + \mathfrak{s}(\mathfrak{R}) = \mathbf{r}$  verschoben. Bei nicht zu großer Schallamplitude ist  $\mathfrak{s}(\mathfrak{R}) = \mathfrak{s}(\mathbf{r})$ , d. h.  $\mathfrak{R} = \mathbf{r} - \mathfrak{s}(\mathbf{r})$ .  $\mathfrak{s}(\mathbf{r})$  bestimmt sich aus den  $q_{\mathbf{t}}$  durch die linearisierte Kontinuitätsgleichung

$$\operatorname{div} \mathfrak{s} = 1 - \frac{V}{N} \varrho = - \sum_{\mathbf{t} \neq 0}^{k_D} q_{\mathbf{t}} e^{-i\mathbf{t}\mathbf{r}}$$

zu:

$$\mathfrak{R} = \mathbf{r} + \sum_{\mathbf{t} \neq 0}^{k_D} \frac{i\mathbf{t}}{k^2} q_{\mathbf{t}} e^{-i\mathbf{t}\mathbf{r}}. \quad (8)$$

Falls man unter  $\varrho(\mathbf{r})$  nicht die phänomenologische, gemittelte, sondern die mikroskopische Dichte versteht, ist

$$\left. \begin{aligned} \varrho(\mathbf{r}) &= \sum_{n=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \\ \varrho_{\mathbf{t}} &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}_n} \end{aligned} \right\} \quad [\mathbf{r}_n(t) \text{ die Orte der Atome}] \quad (9)$$

$$p_{\mathbf{t}} = \sum_n \frac{-i\mathbf{t}}{k^2} e^{-i\mathbf{t}\mathbf{r}_n} m \dot{\mathbf{r}}_n, \quad (9a)$$

$$\mathfrak{R}_n = \mathbf{r}_n + \sum_{\mathbf{t} \neq 0}^{k_D} \frac{i\mathbf{t}}{k^2} q_{\mathbf{t}} e^{-i\mathbf{t}\mathbf{r}_n}. \quad (10)$$

3. Die individuellen Koordinaten und der Übergang zur Quantentheorie. Falls der HAMILTON-Operator

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_n \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_n^2} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} V(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m) \quad (11)$$

in kollektive und „individuelle“ Anteile separiert werden soll, müßte man  $2N$  Funktionen  $\xi_{\nu}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$  der  $\mathbf{r}_n$  finden, derart, daß die Flächen  $\xi_{\nu} = \text{const}$  und  $q_{\mathbf{t}} = \text{const}$  aufeinander orthogonal stehen, sonst würden in der kinetischen Energie Kopplungsglieder auftreten. Das heißt, es müßten die  $2N^2$  Gleichungen

$$\sum_n \frac{\partial \xi_{\nu}}{\partial \mathbf{r}_n} \frac{\partial q_{\mathbf{t}}}{\partial \mathbf{r}_n} \equiv 0; \quad \nu = 1 \dots 2N, \quad k < k_D \quad (12)$$

gelten. Da dieses Gleichungssystem überbestimmt ist, kann man eine strenge Separation nicht erwarten. Es gibt zwei Möglichkeiten, diese Schwierigkeit zu umgehen: TOMONAGA [11] bestimmt die zu den  $q_{\mathbf{r}}$  kanonisch konjugierten Impulse  $\pi_{\mathbf{r}}$  so, daß die Vertauschungsrelationen  $[\pi_{\mathbf{r}}, q_{\mathbf{r}'}] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}$  nur näherungsweise erfüllt sind, und die Größe  $H_i = H - T_k (T_k = \sum_{\mathbf{r}} \pi_{\mathbf{r}} \pi_{-\mathbf{r}} / 2\mu_{\mathbf{r}})$  keine Differentiationen nach den kollektiven Variablen  $q_{\mathbf{r}}$  mehr enthält. Man muß dazu nur

$$\pi_{\mathbf{r}} = \frac{1}{2} (p_{\mathbf{r}} + p_{-\mathbf{r}}^{\dagger}); \quad \left[ p_{\mathbf{r}} \text{ nach (9a) mit } m \dot{\mathbf{r}}_n = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} \right] \quad (13)$$

setzen, und kann dann zeigen [11], daß  $[H_i, q_{\mathbf{r}}] = 0$  ist. Die Vertauschungsrelationen sind bis auf Korrekturen von der Größenordnung  $1/\sqrt{N}$  erfüllt, wenn nur der Mittelwert über die Verteilung der  $\mathbf{r}_n$ :  $|\overline{q_{\mathbf{r}}}|^2 \approx 1/N$  ist, was bei Flüssigkeiten und Gasen der Fall ist. (Die mittlere Amplitude  $\sqrt{|\overline{q_{\mathbf{r}}}|^2}$  der Nullpunktsbewegungen der Schallwellen ist z. B. gegeben durch

$$\frac{\mu_{\mathbf{r}} \omega_{\mathbf{r}}^2}{2} |\overline{q_{\mathbf{r}}}|^2 = \frac{\hbar \omega_{\mathbf{r}}}{4} \rightarrow |\overline{q_{\mathbf{r}}}|^2 \approx \frac{1}{N} \frac{\hbar k}{2 m c}.)$$

Man kann dann  $q_0$  gegenüber  $q_0 = 1$  vernachlässigen.

In diesem Sinne sind auch die  $q_{\mathbf{r}}$  voneinander separiert, denn es ist:

$$\sum_n \frac{\partial q_{\mathbf{r}}^*}{\partial \mathbf{r}_n} \frac{\partial q_{\mathbf{r}'}}{\partial \mathbf{r}_n} = \frac{(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{N} q_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} \approx \frac{k^2}{N} \delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} \quad (12a)$$

Genauer gesagt: Die Schwankung der Größe (12a) für  $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$  (um den Mittelwert Null) ist vernachlässigbar klein, gegenüber dem Mittelwert  $k^2/N$  für  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ .

Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß man irgendwelche Größen als individuelle Variable einführt, welche die Gln. (12) näherungsweise erfüllen, und die Vertauschungsrelationen für  $\pi_{\mathbf{r}}$  und  $q_{\mathbf{r}'}$  streng befriedigt. Hierzu eignen sich die Größen  $\mathfrak{R}_n$  nach (10).

Wir nehmen dazu ebenfalls an, daß man  $q_{\mathbf{r}} (\mathbf{r} \neq 0)$  neben  $q_0$  vollständig vernachlässigen kann. Zunächst sieht man, daß die  $\mathfrak{R}_n$  nicht unabhängig voneinander sind, sondern  $N$  Nebenbedingungen genügen. Es ist nämlich:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_n e^{i\mathbf{r}\mathfrak{R}_n} &\approx \frac{1}{N} \sum_n e^{i\mathbf{r}\mathbf{r}_n} (1 - i\mathbf{r}\mathfrak{g}_n) \\ &= \frac{1}{N} \sum_n e^{i\mathbf{r}\mathbf{r}_n} - \sum_{\mathbf{r}' \neq 0} \frac{(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{k'^2} q_{\mathbf{r}'} q_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} = 0, \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

wenn wir auf der rechten Seite nur das Hauptglied ( $\mathfrak{f}' = \mathfrak{f}$ ) mitnehmen\*. Auf Grund dieser Nebenbedingungen kann man sich  $N/3$  der  $\mathfrak{R}_n$  durch die übrigen  $2N/3$  ausgedrückt denken und als endgültige unabhängige Variable statt der  $\mathbf{r}_n$  einführen:

$$\left. \begin{array}{ll} \mathfrak{R}_\nu(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) & \nu = 1 \dots \frac{2}{3}N \quad (\text{individuelle Koordinaten}) \\ \varrho_{\mathfrak{f}}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) & |\mathfrak{f}| \leq k_D \quad (\text{kollektive Koordinaten}). \end{array} \right\} \quad (15)$$

Die Orthogonalitätsrelationen (12) sind in demselben Maße erfüllt wie die Nebenbedingungen (14). Man bekommt nämlich z. B. für die  $l$ -Komponente von  $\mathfrak{R}_\nu$ :

$$\sum_n \frac{\partial X_\nu^l}{\partial \mathbf{r}_n} \frac{\partial \varrho_{\mathfrak{f}}}{\partial \mathbf{r}_n} = i \frac{e^{i\mathfrak{f}\mathbf{r}_\nu}}{N} \left\{ k_l + \sum_{\mathfrak{f}' \neq 0} \frac{k_l'(\mathfrak{f}, \mathfrak{f}')}{k'^2} (\varrho_{\mathfrak{f}'} e^{-i\mathfrak{f}'\mathbf{r}_\nu} - \varrho_{\mathfrak{f}-\mathfrak{f}'} e^{-i(\mathfrak{f}-\mathfrak{f}')\mathbf{r}_\nu}) \right\}.$$

Hier hebt sich wieder das Hauptglied ( $\mathfrak{f}' = \mathfrak{f}$ ) in der zweiten Summe gegen den Term mit  $k_l$  allein weg, und der Rest hat den Mittelwert Null und eine relativ kleine Schwankung.

Rechnet man unter diesen Annahmen die zweiten Ableitungen  $\partial^2/\partial \mathbf{r}_n^2$  auf die neuen Variablen um, so bekommt man nach den Transformationsformeln (9), (10), (15):

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_n \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_n^2} &= T_i + T_k \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\substack{\nu \mu \\ i, l}} \left( \sum_n \frac{\partial X_\nu^i}{\partial \mathbf{r}_n} \frac{\partial X_\mu^l}{\partial \mathbf{r}_n} \right) \frac{\partial}{\partial X_\nu^i} \frac{\partial}{\partial X_\mu^l} - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m\mathfrak{k}} \frac{\partial}{\partial \varrho_{\mathfrak{k}}} \frac{\partial}{\partial \varrho_{-\mathfrak{k}}} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Die Umkehrung der Transformationen (15) ist jedoch kompliziert und unsymmetrisch, und man kann deshalb die potentielle Energie nicht umrechnen. Außerdem nimmt die Symmetrieforderung der BOSE-Statistik in den  $\mathfrak{R}_\nu$  eine komplizierte unsymmetrische Gestalt an.

Wir werden jedoch mit dem Ausdruck (16) nicht weiter rechnen, das einzige was für uns später wesentlich ist, ist die Tatsache, daß  $T_i$  homogen quadratisch in den Impulsen  $-i\hbar\partial/\partial \mathfrak{R}_\nu$  ist.

Auf Grund unserer Erwartungen von der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung nehmen wir an, daß die kollektiven Bewegungen, klassisch gesprochen, langsam gegenüber den individuellen verlaufen, bzw. quantentheoretisch, daß die individuellen Anregungen durch eine Energielücke vom Grundzustand getrennt sind. Dies legt es nahe, die SCHRÖDINGER-Gleichung mit Hilfe der adiabatischen Näherung von BORN und OPPENHEIMER zu lösen. Wir vernachlässigen in nullter Näherung die

\* Genauer gesagt:  $\sum e^{i\mathfrak{f}\mathbf{r}_n} = -N \sum_{\mathfrak{f}' \neq \mathfrak{f}, 0} (\mathfrak{f}, \mathfrak{f}') \varrho_{\mathfrak{f}'} \varrho_{\mathfrak{f}-\mathfrak{f}'} / k'^2$ , und die Schwankung dieser Größe um den Mittelwert Null ist klein gegenüber der Schwankung von  $\sum e^{i\mathfrak{f}\mathbf{r}_n}$ .

kinetische Energie  $T_k$  der kollektiven Bewegung in  $H$  und betrachten die kollektiven Variablen  $q_t$  als fest vorgegebene Parameter  $\bar{q}_t$ . Dann bekommen wir eine Gleichung von der symbolischen Form:

$$\left. \begin{aligned} H_i(\bar{K}) \varphi(J; \bar{K}) &= E(\bar{K}) \varphi(J; \bar{K}) \\ H_i &= H - T_k \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

( $J$  steht hier symbolisch für die individuellen Koordinaten  $\mathfrak{R}_v$ ,  $\bar{K}$  für die kollektiven Parameter  $\bar{q}_t$ ).

Die endgültige Lösung kann man als Überlagerung

$$\Phi(J; K) = \sum_{\varphi} \psi_{\varphi}(K) \varphi(J; K)$$

schreiben. Für die  $\psi_{\varphi}(K)$  bekommt man dann aus  $H\Phi = E\Phi$  ein System gekoppelter Differentialgleichungen. In unserem Falle jedoch kann man die BORN-OPPENHEIMERSche Näherung benutzen, d.h. aus der obigen Summe nur ein Glied berücksichtigen:

$$\Phi = \psi \cdot \varphi,$$

dann bekommt man durch Einsetzen in

$$H\Phi = E\Phi$$

und Multiplikation mit  $\varphi$ :

$$\{T_k + E(K) + (\varphi, T_k \varphi)\} \psi(K) = E \psi. \quad (18)$$

Es ist dabei angenommen, daß  $\varphi$  reell und normiert ist, und

$$(\varphi, T_k \varphi) = \int \varphi(J; K) T_k \varphi(J; K) dJ.$$

Als Lösungen erwarten wir kleine harmonische Schwingungen um die Gleichgewichtslage  $K=0$ , und entwickeln deshalb:

$$\varphi = \varphi(J; 0) + \varphi'(J; 0) K^*$$

$$E(K) = E(0) + \frac{1}{2} E''(0) K^2.$$

Für  $\psi$  bekommt man dann die Gleichung des harmonischen Oszillators

$$\{T_k + \frac{1}{2} E''(0) K^2\} \psi = (E - E(0)) \psi = \varepsilon \psi \quad (19)$$

$\frac{1}{2} E''(0) K^2$  ist dabei im wesentlichen gleichzusetzen mit (6). Die Gesamtenergie  $E$  schreibt sich also als Summe  $E(0) + \varepsilon$  der Energien der kollektiven und individuellen Bewegung. Gleichzeitig ist damit gezeigt, wie

\* Es genügt in (17)  $\varphi$  bis zu den linearen Gliedern zu entwickeln, um  $E(K)$  bis zu den quadratischen zu bekommen, deshalb kann man das Glied  $(\varphi, T_k \varphi)$  weglassen. Der lineare Term  $E'_0 K$  verschwindet, da um die Gleichgewichtslage  $E'_0 = 0$  entwickelt ist.

man im Prinzip die Quantisierung der Schallbewegung durch eine Koordinatentransformation aus der SCHRÖDINGER-Gleichung bekommen kann.

Gl. (17) kann man etwas symmetrischer schreiben, indem man sie mit  $\delta(K - \bar{K})$  multipliziert und auf die alten Variablen zurücktransformiert:

$$\left. \begin{aligned} H_i \varphi(J; \bar{K}) \delta(K - \bar{K}) &= H \varphi(J; K) \delta(K - \bar{K}) - \varphi(J, \bar{K}) T_k \delta(K - \bar{K}) \\ &= (H + V_z) \varphi \delta(K - \bar{K}) = E(K) \varphi \delta(K - \bar{K}) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$V_z = -\frac{T_k \delta(K - \bar{K})}{\delta(K - \bar{K})}$  spielt dabei die Rolle eines Zwangspotentials, welche die individuellen Bewegungen so dirigiert, daß stets  $K = \bar{K}$  ist. Dabei ist eine scharfe Vorgabe der Parameter  $K$  nicht sinnvoll, denn die individuelle Bewegung ist nicht streng, sondern nur näherungsweise von der kollektiven Bewegung separiert. Es ist deshalb notwendig, die  $\delta$ -Funktionen nicht unendlich scharf, sondern mit einer endlichen Breite anzusetzen, wodurch das Zwangspotential auch mathematisch einen definierten Sinn bekommt. Wir setzen dazu

$$\delta(K - \bar{K}) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \sigma} e^{-\frac{(K - \bar{K})^2}{\sigma^2}},$$

wobei dann  $\sigma$  endlich, aber klein gegenüber den bei der Schallbewegung auftretenden Schwankungen von  $K$  zu wählen ist, d.h. klein gegenüber der Halbwertsbreite der Funktion  $\varphi(K)$ . Die Endresultate dürfen natürlich nicht mehr von der Größe von  $\sigma$  abhängen. Damit haben wir in (20) an Stelle von (17) eine in den  $r_n$  völlig symmetrische Form der Gleichung für die individuelle Bewegung gewonnen.

Im Falle der FERMI-Statistik (d.h. also z. B. bei He<sup>3</sup>) ist die adiabatische Näherung vermutlich schlecht, denn die individuellen Bewegungen schließen hier wahrscheinlich kontinuierlich an den Grundzustand an. In diesem Falle kann man\* eine symmetrische Form der SCHRÖDINGER-Gleichung erreichen, indem man die kollektiven Freiheitsgrade als neue unabhängige Variable in der Wellenfunktion  $\Phi(r_n, \varrho_t)$  einführt, jedoch durch die Nebenbedingungen  $\left( \varrho_t - \frac{1}{N} \sum_n e^{i \mathbf{t} r_n} \right) \Phi = 0$  wieder eliminiert, d.h.  $\Phi(r_n, \varrho_t) = \varphi(r_1 \dots r_N) \prod_t \delta \left( \varrho_t - \frac{1}{N} \sum_n e^{i \mathbf{t} r_n} \right)$ . Man erweitert dazu den HAMILTON-Operator zu

$$\tilde{H} = H + \sum_t \left\{ \frac{1}{2\mu_t} \tilde{\pi}_t \tilde{\pi}_{-t} + \frac{1}{\mu_t} \pi_t \tilde{\pi}_{-t} \right\}.$$

$\tilde{\pi}_t$  wirkt dabei nur auf  $\varrho_t$ ,  $\pi_t$  nur auf die  $r_n$ -abhängigen Teile in der erweiterten Wellenfunktion  $\Phi(r_n, \varrho_t)$ . Man rechnet dann leicht nach, daß  $\left[ \tilde{H}, \varrho_t - \frac{1}{N} \sum_n e^{i \mathbf{t} r_n} \right] = 0$

\* Nach TOMONAGA [11] in Verallgemeinerung der Ansätze von BOHM und PINES [2].



ist, d. h.  $\tilde{H} \Phi = \prod_{\mathfrak{f}} \delta \tilde{H} \varphi = \prod_{\mathfrak{f}} \delta H \varphi(r_1 \dots)$ , letzteres weil  $\varphi$  von  $\varrho_{\mathfrak{f}}$  nicht abhängt. Man sieht damit, daß die Eigenwertprobleme

$$\tilde{H} \Phi(r_n, \varrho_{\mathfrak{f}}) = E \Phi$$

mit den Nebenbedingungen

$$\left( \varrho_{\mathfrak{f}} - \frac{1}{N} \sum e^{i \mathfrak{f} r_n} \right) \Phi = 0; \quad \text{und} \quad H \varphi = E \varphi$$

völlig äquivalent sind.

Im folgenden beschränken wir uns auf die Bestimmung von  $E(0)$ . Unsere Gln. (20) lauten dann ausführlich geschrieben:

$$\left. \begin{aligned} (H + V_z) \varphi(r_1 \dots r_N) \prod_{\mathfrak{f}}^{k_D} \delta(\varrho_{\mathfrak{f}}) &= E(0) \varphi \prod_{\mathfrak{f}} \delta \\ \delta(\varrho_{\mathfrak{f}}) &= \frac{1}{\sqrt{\pi} \sigma_{\mathfrak{f}}} e^{-\frac{|\varrho_{\mathfrak{f}}|^2}{\sigma_{\mathfrak{f}}^2}} \\ V_z &= \sum \frac{\hbar^2}{\mu_{\mathfrak{f}} \sigma_{\mathfrak{f}}^2} \left\{ \frac{|\varrho_{\mathfrak{f}}|^2}{\sigma_{\mathfrak{f}}^2} - 1 \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

$V_z$  stellt in Abhängigkeit von  $\varrho_{\mathfrak{f}}$  schmale tiefe Rinnen dar, deren Normierung so eingerichtet ist, daß die bei der Anwendung von  $H$  auf die  $\delta$ -Funktionen auftretenden großen positiven Beiträge gerade kompensiert werden\*. Bei linearer  $\mathfrak{f}$ -Abhängigkeit von  $\sigma_{\mathfrak{f}}$  kann man die Summe über  $\mathfrak{f}$  in  $V_z$  ausführen und bekommt  $V_z = \Sigma f(r_m - r_n)$ , wobei  $f(r)$  außerordentlich stark ansteigt, wenn  $|r| < r_0$  wird\*\* ( $\frac{4\pi}{3} r_0^3 = \frac{V}{N}$  das Atomvolumen). Das Zwangspotential verhindert also, daß zwei Teilchen sich merklich näher als  $r_0$  kommen, eine Tatsache, der wir später bei der Berechnung der Zweiverteilung wiederbegegnen werden. Deshalb wird man versuchen, in (20) das gewöhnliche Potential neben  $V_z$  in nullter Näherung zunächst ganz zu vernachlässigen. Man bekommt dann aus (21) durch Multiplikation mit  $\varphi^* \prod \delta(\varrho_{\mathfrak{f}})$  und Integration:

$$\bar{E}(0) = \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \int \sum_i \frac{\partial \varphi^*}{\partial r_i} \frac{\partial \varphi}{\partial r_i} \prod \delta^2(\varrho_{\mathfrak{f}}) d\mathbf{r}^N}{\int \varphi^* \varphi \prod \delta^2(\varrho_{\mathfrak{f}}) d\mathbf{r}^N}. \quad (22)$$

[Da sich die Normierungsfaktoren der  $\delta^2$ -Funktionen im Zähler und Nenner herausheben, kann man hier für  $\delta^2(\varrho_{\mathfrak{f}})$  ebenso gut  $\delta(\varrho_{\mathfrak{f}})$  schreiben.] Die SCHRÖDINGER-Gleichung ist äquivalent dem Variationsprinzip

\* Vgl. eine etwas andere Darstellung von  $V_z$  bei G. SÜSSMANN [10].

\*\* Nimmt man  $\sigma_{\mathfrak{f}}^2 = \lambda k$ ,  $\lambda \ll r_0$ , so ist

$$f(r) = \frac{\hbar^2}{m \lambda^2} \frac{3}{3} \cdot \frac{\sin k_D r - k_D r \cos k_D r}{(k_D r)^3} + \text{const.}$$

$\delta \bar{E}(0) = 0$ . Die Lösung mit der kleinsten Energie ist  $\varphi_0 = 1$ , d. h.  $\bar{E}(0) = 0$ . Für die ersten Anregungen versuchen wir den Ansatz

$$\varphi_{\mathfrak{f}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathfrak{f}\mathfrak{R}_n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathfrak{f}(\mathfrak{r}_n - \mathfrak{s}_n(\mathfrak{r}_1 \dots \mathfrak{r}_N))}, \quad (23)$$

wobei  $\mathfrak{s}_n$  in (10) angegeben ist.

Dieses ist im wesentlichen die Wellenfunktion eines freien BOSE-Teilchens.  $\varphi_{\mathfrak{f}} \prod \delta(\varrho_{\mathfrak{r}})$  ist Eigenfunktion zum Gesamtimpuls  $\hbar \sum_i \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}_n}$  mit dem Eigenwert  $\hbar \mathfrak{f}$ . Zustände (23) mit verschiedenen  $\mathfrak{f}$  sind also orthogonal zueinander. Die Bezeichnung freies Teilchen darf jedoch nicht allzu wörtlich genommen werden, denn erstens ist  $\varphi_{\mathfrak{f}}$  ja nicht die vollständige Wellenfunktion, sondern noch mit einem Faktor multipliziert, welcher für die Erfüllung der Nebenbedingungen  $|\varrho_{\mathfrak{r}}| \lesssim \sigma_{\mathfrak{r}} (k' < k_D)$  sorgt, und zweitens hängt die Größe  $\mathfrak{s}_n$  nach (10) von allen Teilchenkoordinaten  $\mathfrak{r}_n$  ab und liefert so zusätzliche kollektive Anteile zu der Bewegung des Atomes  $\mathfrak{r}_n$ . Die Bedeutung dieser kollektiven Anteile wird sofort klar, wenn man die  $\mathfrak{f}$ -Summe in (10) ausführt:

$$\left. \begin{aligned} -i\mathfrak{f}\mathfrak{s}_n &= -\mathfrak{f} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}_n} \frac{1}{N} \sum_{m\mathfrak{f}} \frac{e^{i\mathfrak{f}'(\mathfrak{r}_m - \mathfrak{r}_n)}}{k'^2} = \sum_m S(\mathfrak{r}_m - \mathfrak{r}_n) \\ S(\mathfrak{r}) &= \frac{\tau_0^3}{3} \left( \mathfrak{f}, \frac{\partial}{\partial \mathfrak{r}} \right) \frac{1}{r} \frac{2}{\pi} \int_0^{k_D r} \frac{\sin x}{x} dx. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Das heißt, man kann für  $\varphi_{\mathfrak{f}}$  auch schreiben:

$$\varphi_{\mathfrak{f}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathfrak{f}\mathfrak{r}_n + \sum_m S(\mathfrak{r}_m - \mathfrak{r}_n)}. \quad (25)$$

Diese Funktion beschreibt genau die anfangs erwähnte Strömung (Fig. 2) um das in Richtung  $\hbar \mathfrak{f}$  bewegte Teilchen\*, was wir unten noch eingehender betrachten werden.

Wir beginnen nun mit dem Normierungsintegral im Nenner von (22) dividiert durch das Normierungsintegral des Grundzustandes:

$$s_{\mathfrak{f}} = \frac{\int \varphi_{\mathfrak{f}}^2 \prod_{\mathfrak{r}} \delta(\varrho_{\mathfrak{r}}) d\mathfrak{r}^N}{\int \prod_{\mathfrak{r}} \delta(\varrho_{\mathfrak{r}}) d\mathfrak{r}^N}. \quad (26)$$

\* Ein ähnlicher Ansatz wie (25) ist von FEYNMAN schon zur Bestimmung der effektiven Masse eines  $\text{He}^3$ -Atomes in  $\text{He}^4$  benutzt worden. Der Unterschied ist, daß dort die Funktion nicht symmetrisiert werden braucht, da das  $\text{He}^3$ -Atom von den übrigen unterschiedbar ist. Das heißt, man kann in (25) die Summe über  $n$  weglassen.

Hier kann man wegen der  $\delta$ -Faktoren alle Größen  $q_r$  mit  $k' < k_D$  Null setzen. Damit wird

$$s_t \sim \int |\varphi_t|^2 \prod \delta(q_r) d\tau^N = \int N |\varphi_t|^2 \prod \delta(q_r) d\tau^N \approx 0 \quad \text{für } k < k_D,$$

denn nach (10) wird

$$\Re_n \approx r_n, \quad \text{wenn } |q_r| \lesssim \sigma_r \ll 1/N \quad \text{für } k' < k_D$$

$$\text{ist, also } \varphi_t \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}} \approx \sqrt{N} \varrho_t.$$

Das heißt, durch die Nebenbedingungen  $q_t \approx 0$  für  $k < k_D$  werden die tiefsten individuellen Anregungen einfach verboten. Dies ist in

Übereinstimmung mit den sehr allgemeinen qualitativen Betrachtungen von FEYNMAN [4], daß die langsame Bewegung einzelner Teilchen in einem BOSE-Gas mit starker Wechselwirkung nicht möglich ist. Die einzigen langwelligen Anregungen sind die Schallwellen.

Die Normierungsintegrale  $s_t$  für  $k > k_D$  werden im Anhang näherungsweise berechnet. Sie haben den Wert 1. (Das heißt, die Nebenbedingungen haben auf die Berechnung der Integrale für  $k > k_D$  praktisch keinen Einfluß).

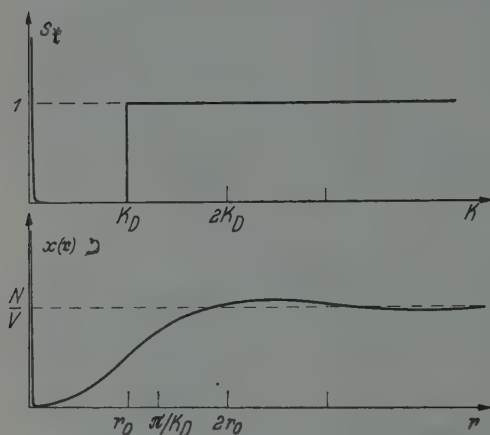


Fig. 3. Die Zweierverteilung  $\kappa(r)$  und ihre FOURIER-Transformierte  $s_t$

Damit haben wir auch gleichzeitig die Zweierkorrelation für den Grundzustand

$$\kappa(r - r') = \frac{\frac{V}{N} \int \varrho(r) \varrho(r') \prod_t^{k_D} \delta(q_t) d\tau^N}{\int \prod_t^{k_D} \delta(q_t) d\tau^N}; \quad [\varrho(r) \text{ nach (9)}], \quad (26a)$$

denn diese ist, wie man leicht sieht, die FOURIER-Transformierte der Funktion  $s_t$ . Fig. 3 zeigt  $s_t$  und  $\kappa(r)$ .

In der Zweierkorrelation drückt sich die oben schon erwartete Tatsache aus, daß sich zwei Teilchen nicht gerne näher als  $r_0$  kommen. Es erscheint auf den ersten Blick vielleicht merkwürdig, daß das in den Nebenbedingungen  $|\varrho_t|^2 \lesssim \sigma_t$  für  $k < k_D$  ausgedrückte Verbot von langwelligen Dichteschwankungen das Verbot der Annäherung zweier Teilchen nach

sich zieht. Dies wird jedoch verständlich, wenn man bedenkt, daß bei enger Annäherung zweier Teilchen an anderer Stelle ein Loch von einem Durchmesser größer als  $r_0$  entsteht, das heißt eine Dichteschwankung mit FOURIER-Komponenten kleiner als  $k_D$ , welche gerade verboten sind.

Für den Integranden im Zähler bekommen wir:

$$\left. \begin{aligned} \sum_l \left| \frac{\partial \varphi_l}{\partial \mathbf{r}_l} \right|^2 &= \frac{1}{N} \sum_n \left\{ \left[ \mathfrak{k} + \sum_m \frac{\partial S_{mn}}{\partial \mathbf{r}_n} \right]^2 + \sum_l \left( \frac{\partial S_{ln}}{\partial \mathbf{r}_n} \right)^2 \right\} + \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{n \neq n'} \left\{ \left[ \mathfrak{k} + \sum_m \left( \frac{\partial S_{mn}}{\partial \mathbf{r}_n} + \frac{\partial S_{mn'}}{\partial \mathbf{r}_{n'}} \right) \right] \frac{\partial S_{n'n}}{\partial \mathbf{r}_n} + \sum_l \frac{\partial S_{ln}}{\partial \mathbf{r}_n} \frac{\partial S_{ln'}}{\partial \mathbf{r}_{n'}} \right\} e^{i \mathfrak{k} (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'})} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Wir haben hier in der zweiten Summe im Exponenten wieder  $\mathfrak{s}_n = 0$  gesetzt, weil das ganze ja noch mit den  $\delta$ -Faktoren multipliziert wird. Desgleichen können wir in den übrigen Gliedern alle Größen  $q_l$  mit  $k < k_D$  weglassen.

Der erste Term läßt sich dann exakt aufsummieren und gibt:

$$\left. \begin{aligned} \sum_m \frac{\partial S_{mn}}{\partial \mathbf{r}_n} &= \sum_{\mathfrak{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} \frac{i(\mathfrak{k}, \mathfrak{r})}{k'^2} Q_{\mathfrak{r}} e^{-i \mathfrak{r} \mathbf{r}_n} \\ &= \sum_{\mathfrak{r}} \frac{i(\mathfrak{k}, \mathfrak{r})}{k'^2} \frac{\partial Q_{\mathfrak{r}}}{\partial \mathbf{r}_n} e^{-i \mathfrak{r} \mathbf{r}_n} = -\frac{1}{N} \sum_{\mathfrak{r}} \frac{(\mathfrak{k}, \mathfrak{r}) \mathfrak{r}'}{k'^2} = -\frac{\mathfrak{k}}{3} \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Für den zweiten bekommen wir nach Einsetzen in (22) und Integration:

$$\frac{1}{N} \sum_l \int \left( \frac{\partial S_{ln}}{\partial \mathbf{r}_n} \right)^2 \prod \delta(q_l) d\mathbf{r}^N / \int \prod \delta(q_l) d\mathbf{r}^N = \int \left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \kappa(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (29)$$

Wir können hier in guter Näherung setzen:

$$\kappa(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0; & r < r_0 \\ \frac{3}{4\pi r_0^3}; & r > r_0 \end{cases} \quad (30a)$$

$$S(\mathbf{r}) = -\frac{r_0^3}{3} \frac{(\mathfrak{k}, \mathbf{r})}{r^3}; \quad r > r_0. \quad (30b)$$

dann bekommt man nach Ausführung der Integration:

$$\int \left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \kappa(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{2}{9} \mathfrak{k}^2.$$

Das heißt, die ersten beiden Glieder zusammen liefern:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{4}{9} \mathfrak{k}^2 + \frac{2}{9} \mathfrak{k}^2 \right\} = \frac{\hbar^2 \mathfrak{k}^2}{2m^*}; \quad m^* = \frac{3}{2} m. \quad (31)$$

Die übrigen Terme in (27) stammen von der Symmetrisierung der Wellenfunktion und liefern wegen des oszillierenden Exponentialfaktors bedeutend kleinere Beiträge. Führt man die  $m$ - und  $l$ -Summen aus, so bleibt allein noch das Integral

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{4}{3} \int_0^\infty \left( \xi, \frac{\partial S}{\partial r} \right) e^{i\xi r} \kappa(r) dr \quad (32)$$

für das man unter Benutzung der Näherung (30) bekommt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\pi r_0^3} \int_{r_0}^\infty \left( \xi, \frac{\partial S}{\partial r} \right) e^{i\xi r} dr = 2 \frac{\sin kr_0 - kr_0 \cos kr_0}{(kr_0)^3} \frac{\hbar^2 \xi^2}{2m^*} \quad (33)$$

Dieses bedeutet in dem für  $T < T_\lambda$  interessierenden Bereich  $kr_0 \approx 2\pi$  nur eine kleine Korrektur von (31).

Also bekommt man insgesamt für die Energie der ersten Anregungen

$$\varepsilon(\xi) \approx \frac{\hbar^2}{2m^*} \xi^2 \quad k > k_D. \quad (34)$$

Es sei noch erwähnt, daß bei einem Variationsansatz der Form (25) die Wahl (24) von  $S(r)$  im wesentlichen die günstigste ist. Unter der Näherungsannahme (30a) und bei Vernachlässigung von (33) liefert jedes andere  $S(r)$  eine größere Energie als (34). Die Energie von höheren Anregungen etwa der Form

$$\varphi_{\xi_1, \xi_2} = \frac{1}{N} \sum_{m \neq n} e^{i\xi_1 \mathfrak{R}_n + i\xi_2 \mathfrak{R}_m} \quad (35)$$

sind bedeutend mühseliger zu berechnen. Durch Einsetzen in (22) bekommt man näherungsweise:

$$\varepsilon(\xi_1, \xi_2) \approx \varepsilon(\xi_1) + \varepsilon(\xi_2). \quad (36)$$

Außerdem ist im Normierungsintegral

$$|\varphi_{\xi_1, \xi_2}|^2 \prod \delta(\varrho_i) \approx |N \varrho_{\xi_1} \varrho_{\xi_2} - \varrho_{\xi_1 + \xi_2}|^2 \prod \delta(\varrho_i),$$

d.h. wenn entweder  $|\xi_1|$  oder  $|\xi_2|$  unterhalb  $k_D$  liegt, ist das Normierungsintegral praktisch Null. Analoges gilt für drei- und mehrfache Anregungen. Man kann also sagen, daß allgemein  $\xi$ -Werte mit  $|\xi| < k_D$  verboten sind. Man muß jedoch bedenken, daß die Zustände (35) nicht mehr orthogonal auf den Zuständen (23) mit  $\xi = \xi_1 + \xi_2$  stehen, man müßte deshalb eine Überlagerung dieser Zustände als Wellenfunktion für die höheren Anregungen ansetzen, was die Rechnungen noch mehr verkompliziert. Außerdem spielen die  $\delta$ -Faktoren bei sehr hohen Anregungen eine kompliziertere Rolle als wir bisher berücksichtigt haben.



Sie sorgen ja dafür, daß unsere Wellenfunktion nur von  $2N$  Koordinaten abhängt, und nicht wie in (22) und (25) vorgetäuscht wird von  $3N$  unabhängigen Variablen. Man darf deshalb auch nicht  $N$   $\mathfrak{k}$ -Vektoren unabhängig voneinander mit Anregungen besetzen, sondern höchstens  $2N/3$ .

*Zusammenfassend kann man sagen:* Die individuellen Freiheitsgrade verhalten sich ähnlich wie ein ideales BOSE-Gas mit einem Spektrum

$$\left. \begin{aligned} E(0) &= \sum_{\mathfrak{k}} \varepsilon(\mathfrak{k}) n_{\mathfrak{k}}; & n_0 + \sum_{k < k_D} n_{\mathfrak{k}} &= \frac{2}{3} N \\ \varepsilon(\mathfrak{k}) &= \begin{cases} 0; & \mathfrak{k} = 0 \\ \hbar^2 \mathfrak{k}^2 / 2m^*; & k > k_D. \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Die spezifische Wärme dieses BOSE-Gases zeigt einen Phasenübergang zweiter Ordnung, und verhält sich oberhalb des  $\lambda$ -Punktes wie  $c_v \approx Nk$ . Diese Tatsache ist unabhängig von den Näherungen, welche bei der Berechnung des Spektrums (37) gemacht worden sind, denn bekanntlich spielt die BOSE-Statistik oberhalb des  $\lambda$ -Punktes nur eine untergeordnete Rolle, die spezifische Wärme wird im wesentlichen durch die klassische Zustandssumme geliefert. Da für die individuellen Bewegungen die Wechselwirkung der He-Atome vernachlässigt werden kann, ist die klassische HAMILTON-Funktion nach (16) homogen quadratisch in den  $2N/3$  Impulsen  $\mathfrak{p}_v = -i\hbar \partial / \partial \mathfrak{R}_v$ . Also ist die spezifische Wärme nach dem Gleichverteilungssatz:

$$c_v = \frac{2}{3} N \frac{3}{2} k = Nk, \quad (38)$$

was gut mit dem Experiment übereinstimmt.

Der  $\lambda$ -Punkt liegt jedoch im Vergleich zum empirischen Wert noch zu hoch. Zu einer vollständigen Berechnung der spezifischen Wärme sind auch die Näherungen, die bei der Bestimmung des Spektrums (37) gemacht worden sind, zu grob. Folgende Effekte sind noch zu berücksichtigen:

1. Es ist nötig, die Wechselwirkungen zwischen den He-Atomen mitzunehmen. Dies läuft im wesentlichen darauf hinaus, daß der Grundzustand, welcher bei (22) als  $\varphi_0 = 1$  angesetzt wurde, eine komplizierte Funktion der  $\mathfrak{R}_n$  wird, welche die Nullpunktbewegungen der individuellen Koordinaten beschreibt. Für die ersten Anregungen kann man dann näherungsweise ähnlich wie bei FEYNMAN

$$\Phi_{\mathfrak{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{R}_n} \varphi_0 \prod_{\mathfrak{k}'} \delta(\varrho_{\mathfrak{k}'})$$

schreiben. In die Energieberechnung geht dann im wesentlichen nur die FOURIER-Transformierte der Zweierverteilung der Funktion  $\varphi_0^2 \prod \delta(\varrho_{\mathfrak{k}'})$

ein, welche jetzt auf Grund der Funktion  $\varphi_0^2$  ein Maximum bei  $k \approx 2k_D$  haben wird, in Analogie zu der Funktion  $S(\mathfrak{k})$ , welche bei FEYNMAN an Stelle unseres  $s_t$  auftritt. Das Spektrum der  $\varepsilon(\mathfrak{k})$  bekommt dadurch ein Minimum bei  $k \approx 2k_D$ , die Energie am Minimum wird etwa um den Faktor  $m/m^*$  kleiner sein als bei FEYNMAN.

2. Es ist nötig, den Einfluß der Nebenbedingungen auf die sehr hohen Anregungen genauer zu berücksichtigen, als nur durch die Beschränkung der Zahl der Anregungen. Es ist schwer zu sagen, wie sehr sich diese Korrekturen in der spezifischen Wärme bemerkbar machen werden. Da die spezifische Wärme mit dem LANDAUSchen Spektrum (Fig. 1) gut mit dem Experiment übereinstimmt, die Zahl der Rotonen am  $\lambda$ -Punkt nach (2) jedoch kleiner als  $2N/3$  ist, wird man annehmen, daß bei genauer Berücksichtigung der Nebenbedingungen die BOSE-Kondensation schon etwas eher eintritt als bei der Temperatur  $T_\lambda$ , wo gerade  $\sum_{k>k_D} \bar{n}_1(T_\lambda) = 2N/3$  wird.

3. Man muß die Wechselwirkungen zwischen den Anregungen berücksichtigen. Insbesondere muß man erwarten, daß die adiabatische Näherung in der Nähe von  $k = k_D$  schlecht ist. Man muß also mit mehr oder weniger starken Wechselwirkungen zwischen kurzwelligen Phononen und den „Rotonen“ rechnen. Die Wechselwirkung der Rotonen untereinander hat nach FEYNMAN große Ähnlichkeit mit der Wechselwirkung zwischen Dipolen. Man muß jedoch annehmen, daß die Größe der Wechselwirkung bei ihm überschätzt ist, denn die Rotonen sind nicht lokalisiert, wie er bei der Abschätzung der Wechselwirkung annahm, sondern sind Eigenfunktionen zum Gesamtimpuls wie (25). Dadurch wird die Wechselwirkungsenergie bedeutend herabgesetzt.

Nimmt man an, daß die Dichte der Normalphase des Zweiflüssigkeitsmodells als die Trägheit der Quasiteilchen bestimmt ist wie bei LANDAU, so gilt für den Beitrag der Rotonen allein die Beziehung  $\varrho_n^{\text{rot}}(T_\lambda) = \varrho$  falls man für sie das Spektrum (37) annimmt. Denn nach (37) liefert jedes angeregte Teilchen den Beitrag  $m^*/V$  zur trägen Masse der Anregungen, d. h.

$$\varrho_n^{\text{rot}}(T_\lambda) = \frac{m^*}{V} \sum_{\mathfrak{k} \neq 0} \bar{n}_1(T_\lambda) = m \frac{N}{V}, \quad * \quad (39)$$

jedoch würde jede Änderung des Spektrums, die ja nach Berücksichtigung der oben besprochenen Punkte (insbesondere 1.) sicher zu erwarten ist, diese Übereinstimmung wieder zerstören. Außerdem kommt ja zu

\* Der Kuriosität halber sei erwähnt, daß der Zusammenhang  $m^* = \frac{3N}{N_t} m$  zwischen der Zahl  $N_t = 2N$  der transversalen und aller Freiheitsgrade  $3N$  und der effektiven Rotonenmasse bei Übertragung der Rechnung auf den zweidimensionalen Fall ebenfalls gilt. Hier ist  $N_t = N$ ,  $m^* = 2m$ . Im linearen Fall ist  $N_t = 0$ ,  $m^* = \infty$ .

(39) noch der, wenn auch sehr kleine, Beitrag der Phononen hinzu. Da die Superfluidität jedoch genau am  $\lambda$ -Punkt einsetzt, ist man eher geneigt, einen Zusammenhang zwischen dem superfluiden Anteil der Dichte und den He-Atomen im Grundzustand zu vermuten, im Sinne der alten Auffassung von TISZA-LONDON.

Im Verein mit der adiabatischen Näherung kann man dieses Bild etwa so beschreiben: Wir denken uns zunächst die kollektiven Parameter  $\varrho_1$  festgehalten und nehmen  $T=0^\circ$  K an. Dann sind alle Atome im Grundzustand und  $\varrho_s^0 = \varrho^*$ . Erhöht man langsam die Temperatur bei festgehaltenen  $\varrho_1$ , so werden nach und nach alle transversalen Freiheitsgrade angeregt. Bei  $T = T_\lambda$  befinden sich keine Rotonen mehr im Grundzustand, alle  $2N$  transversalen Freiheitsgrade sind angeregt, es ist  $\varrho_s^0 = 0$ . Im Zwischengebiet  $0 < T < T_\lambda$  kann man in Analogie zu TISZA-LONDON schreiben:

$$\varrho_s^0 = \varrho - \varrho \frac{S_{\text{rot}}(T)}{S_{\text{rot}}(T_\lambda)} \quad [S_{\text{rot}}(T) \text{ die Entropie der Rotonen}].$$

Denkt man nun die kollektiven Parameter freigegeben, so wird die Bewegung der He-Atome durch kleine langwellige Störungen, die Phononen, verändert, welche sich in vieler Hinsicht wie ein normales Gas, mit einer bestimmten trägen Masse\*\* und einer endlichen Zähigkeit benehmen, und welche von  $\varrho_s^0$  den Bruchteil  $\varrho_s^0 \cdot \frac{\varrho_n^{\text{Phon}}}{\varrho}$  in Normalflüssigkeit verwandeln, wobei  $\varrho_n^{\text{Phon}}$  durch (1) gegeben ist.

Im Endeffekt ist also die Dichte der superfluiden Phase nur noch

$$\varrho_s = \varrho_s^0 \left(1 - \frac{\varrho_n^{\text{Phon}}}{\varrho}\right) = \varrho \left(1 - \frac{S_{\text{rot}}(T)}{S_{\text{rot}}(T_\lambda)}\right) \left(1 - \frac{\varrho_n^{\text{Phon}}(T)}{\varrho}\right). \quad (40)$$

Diese Formel beschreibt sowohl die Tatsache, daß die Superfluidität am  $\lambda$ -Punkt beginnt, als auch die Tatsache, daß die Normalphase bei tiefen Temperaturen praktisch nur von den Phononen geliefert wird, denn die Differenz  $\varrho - \varrho_s^0$  verschwindet für  $T \rightarrow 0$  wie  $e^{-A/kT}$ . Das heißt für  $T \rightarrow 0$  ist

$$\varrho_n(T) = \varrho - \varrho_s(T) = \varrho - \varrho_s^0 + \frac{\varrho_s^0}{\varrho} \varrho_n^{\text{phon}}(T) \approx \varrho_n^{\text{phon}}(T).$$

Wir betrachten zum Schluß noch die anschauliche Bedeutung der Wellenfunktion  $\varphi_1 = \sum_n e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}_n}$ . Unsere Annahme (30a) über die Zweierverteilung bedeutet offenbar, daß sich die He-Atome wie undurchdringliche Kugeln vom Radius  $r_0$  in einer inkompressiblen Flüssigkeit

\*  $\varrho_s^0$  soll der superfluide Teil von  $\varrho$  bei festgehaltenen  $\varrho_1 = 0$  sein.

\*\* Daß Phononen einen Impuls und träge Masse besitzen, ist gezeigt bei W. BREINIG, Z. Physik **143**, 168 (1955).

bewegen. Da die Korrekturen (33), welche durch die Symmetrisierung der Wellenfunktion entstehen, klein sind, kann man die Energieabsenkung um den Faktor  $2/3$  gegenüber der Energie eines freien He-Atoms auch klassisch verstehen: Sie kommt durch das Beiseiteschieben der übrigen Atome durch das eine bewegte Teilchen zustande.

Die umgebenden Atome strömen klassisch mit dem Geschwindigkeitspotential  $\chi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{m} S(\mathbf{r}) = -\frac{r_0^3}{2} \frac{(\mathbf{v}, \mathbf{r})}{r^3}$  um das mit der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  bewegte, angeregte Teilchen herum, und liefern dadurch einen Beitrag

$$\frac{m}{2} \frac{3}{4\pi r_0^3} \int_{r_0}^{\infty} \left( \frac{\partial \chi}{\partial r} \right)^2 d\mathbf{r} = \frac{m}{4} v^2$$

zur gesamten kinetischen Energie  $E = \frac{m}{2} v^2 + \frac{m}{4} v^2 = \frac{m^*}{2} v^2$ . Daraus bekommt man mit  $m^* v = \hbar \mathbf{k}$  genau die Formel (34).

Der Zusammenhang unserer „Rotonen“ mit quantisierten Wirbelringen liegt nun auf der Hand. Wegen der BOSE-Statistik kann man nicht zwischen dem bewegten Teilchen und der umströmenden Flüssigkeit unterscheiden. Das gesamte Strömungsfeld  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  vollführt eine Zirkulation um den Äquator der undurchdringlichen Kugel mit dem Radius  $r_0$  (s. Fig. 2). Das Linienintegral  $\frac{m}{2\pi} \oint \mathbf{u} d\mathbf{s} = \frac{m}{2\pi} \left\{ \int \mathbf{v} d\mathbf{s} + \frac{\partial \chi}{\partial r} d\mathbf{s} \right\}$  genommen durch den Kugelmittelpunkt in Richtung  $\mathbf{v}$  und außerhalb der Kugel zurück, hat den Wert  $\hbar k r_0 / \pi$ . Die Zirkulation ist also nicht quantisiert, hat jedoch in dem für  $T < T_\lambda$  hauptsächlich interessierenden Gebiet dicht oberhalb  $k_D$  ( $k r_0 \approx \pi$ ) den Wert  $m \oint \mathbf{u} d\mathbf{s} \approx 2\pi \hbar$ . Eine Wellenfunktion, bei der die Zirkulation quantisiert wäre, würde man etwa durch

$$\Phi = e^{i \sum_m s(\mathbf{r}_m - \mathbf{r})} \quad (41)$$

beschreiben, wobei  $s(\mathbf{r})$  das Potential einer kreisförmigen Dipolschicht ist.  $s(\mathbf{r})$  kann man sich aus (30b) entstanden denken, indem man die Kugel  $|\mathbf{r}| < r_0$  zu einer flachen Scheibe senkrecht zu  $\mathbf{k}$  zusammengedrückt denkt. Die Quantisierung  $m \oint \mathbf{u} d\mathbf{s} = 2\pi \hbar$  der Zirkulation ergibt sich jetzt aus der Forderung der Eindeutigkeit und Stetigkeit der Wellenfunktion (41).  $\Phi$  ist keine Eigenfunktion zum Impuls, diese bekäme man durch die Überlagerung:

$$\int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \Phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

eine Funktion, welche große Ähnlichkeit mit (25) hat.

Den Herren Dr. G. SÜSSMANN und Dr. G. LEIBFRIED danke ich für viele klärende Diskussionen.

*Anhang.* Wir geben eine Methode zur Berechnung der FOURIER-Transformierten  $s_{\mathbf{f}}$  der Zweierkorrelation  $\kappa(\mathbf{r})$  (26a) an. Dazu betrachten wir allgemein den Mittelwert

$$N \overline{|\xi_{\mathbf{f}}|^2} = - \frac{\partial}{\partial f_{\mathbf{f}}} \ln \int e^{-N \sum_{\mathbf{f}} f_{\mathbf{f}} |\varrho_{\mathbf{f}}|^2} d\mathbf{r}^N \quad (\mathbf{f} \neq 0, f_{\mathbf{f}} \geq 0); \quad (1)$$

der Strich an Summations- und Multiplikationszeichen soll bedeuten, daß  $\mathbf{f}$  nur über die rechte Hälfte des  $\mathbf{f}$ -Raumes laufen soll. Wir bekommen dann speziell  $N \overline{|\varrho_{\mathbf{f}}|^2} = s_{\mathbf{f}}$ , wenn wir annehmen:

$$f_{\mathbf{f}} \gg 1 \quad \text{für} \quad k < k_D; \quad f_{\mathbf{f}} \ll 1 \quad \text{für} \quad k > k_D. \quad (2)$$

Wir lassen im folgenden alle  $f_{\mathbf{f}}$ -unabhängigen Faktoren weg und bekommen nach einer FOURIER-Transformation:

$$\left. \begin{aligned} & \int e^{-N \sum_{\mathbf{f}} f_{\mathbf{f}} |\varrho_{\mathbf{f}}|^2} d\mathbf{r}^N = \text{const.} \\ & \left( \prod_{\mathbf{f}} f_{\mathbf{f}} \right) \iint e^{i \sum_{\mathbf{n}} (t_{\mathbf{f}} \cos \mathbf{f} \mathbf{r}_n + t'_{\mathbf{f}} \sin \mathbf{f} \mathbf{r}_n)} d\mathbf{r}^N e^{-\sum_{\mathbf{f}} \frac{N}{4 f_{\mathbf{f}}} (t_{\mathbf{f}}^2 + t'^2_{\mathbf{f}})} \prod_{\mathbf{f}} dt_{\mathbf{f}} dt'_{\mathbf{f}} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Hier kann man die  $\mathbf{r}_n$ -Integration ausführen:

$$\int e^{i \sum_{\mathbf{n}} (t_{\mathbf{f}} \cos \mathbf{f} \mathbf{r}_n + t'_{\mathbf{f}} \sin \mathbf{f} \mathbf{r}_n)} d\mathbf{r}^N = \left( \int e^{i \sum_{\mathbf{f}} (t_{\mathbf{f}} \cos \mathbf{f} \mathbf{r} + t'_{\mathbf{f}} \sin \mathbf{f} \mathbf{r})} d\mathbf{r} \right)^N.$$

Wegen der GAUSS-Funktionen im Integranden von (3) benötigt man die  $t_{\mathbf{f}}, t'_{\mathbf{f}}$  nur in einem Bereich von der Größenordnung  $t_{\mathbf{f}}^2 \lesssim f_{\mathbf{f}}/N$  und kann deshalb bei der  $\mathbf{r}$ -Integration eine Potenzreihenentwicklung machen. Wir setzen dazu

$$\sum_{\mathbf{f}} (t_{\mathbf{f}} \cos \mathbf{f} \mathbf{r} + t'_{\mathbf{f}} \sin \mathbf{f} \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{f}} \tau_{\mathbf{f}} e^{i \mathbf{f} \mathbf{r}}$$

$$\tau_{\mathbf{f}} = \begin{cases} t_{\mathbf{f}} - i t'_{\mathbf{f}}; & k_x > 0 \\ 0 & ; \quad \mathbf{f} = 0 \\ \tau_{\mathbf{f}}^* & ; \quad k_x < 0 \end{cases}$$

und bekommen dann

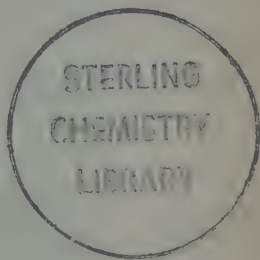
$$\int e^{\frac{i}{2} \sum_{\mathbf{f}} \tau_{\mathbf{f}} e^{i \mathbf{f} \mathbf{r}}} d\mathbf{r} = V \left\{ 1 - \frac{1}{8} \sum_{\mathbf{f}} \tau_{\mathbf{f}} \tau_{\mathbf{f}}^* + \frac{1}{6} \left( \frac{i}{2} \right)^3 \sum_{\mathbf{f}} \tau_{\mathbf{f}} \tau_{\mathbf{x}} \tau_{\mathbf{f}+\mathbf{x}}^* + \frac{1}{24} \left( \frac{1}{2} \right)^4 \sum_{\mathbf{x}} \left| \sum_{\mathbf{f}} \tau_{\mathbf{f}} \tau_{\mathbf{f}+\mathbf{x}}^* \right|^2 + \dots \right\}.$$

Bei Vernachlässigung von Größen, deren Mittelwerte und Schwankungen in dem Bereich  $t_{\mathbf{f}}^2 < f_{\mathbf{f}}/N$  von der Größenordnung  $1/V$  im Vergleich zu den übrigen Gliedern sind, bekommt man daraus bis auf Glieder höherer als 4. Ordnung in  $\tau_{\mathbf{f}}$ :

$$\int e^{\frac{i}{2} \sum_{\mathbf{f}} \tau_{\mathbf{f}} e^{i \mathbf{f} \mathbf{r}}} d\mathbf{r} = V \cdot e^{-\frac{1}{4} \sum_{\mathbf{f}} (t_{\mathbf{f}}^2 + t'^2_{\mathbf{f}}) - \frac{1}{48} (\sum_{\mathbf{f}} (t_{\mathbf{f}}^3 + t'^3_{\mathbf{f}}))^2}. \quad (4)$$

Die Hauptbeiträge zum Integral (3) kommen hier von den  $t_{\mathbf{f}}$  Werten, welche innerhalb der mittleren Streuung der GAUSS-Funktion liegen, d. h. zusammen mit (3), (4):

$$- \sqrt{\frac{1 + 1/f_{\mathbf{f}}}{2N}} \lesssim t_{\mathbf{f}} \lesssim \sqrt{\frac{1 + 1/f_{\mathbf{f}}}{2N}}.$$





In diesem Bereich liefern die Glieder 4. Ordnung in (4) nur Korrekturen von wenigen Prozent. Sieht man von diesen ab, so bekommt man:

$$\int e^{-N \Sigma' f_t} |e_t|^2 d\tau^N = \text{const} \prod_t' \frac{1}{1 + f_t}$$

und damit:

$$N \overline{|e_t|^2} = \frac{\partial \ln(1 + f_t)}{\partial f_t} = \frac{1}{1 + f_t}.$$

In unserem Spezialfall (2) also genau die Werte von Fig. 3.

### Literatur

- [1] ALLCOCK, G. R., and C. G. KUPER: Proc. Roy. Soc. Lond. **231**, 226 (1955). — [2] BOHM, D., and D. PINES: Phys. Rev. **92**, 609 (1953). — [3] BUTLER, S. T., and M. H. FRIEDMAN: Phys. Rev. **98**, 287 (1955). — [4] FEYNMAN, R. P.: Phys. Rev. **91**, 1291 (1953). — [5] FEYNMAN, R. P.: Phys. Rev. **91**, 1301 (1953). — [6] FEYNMAN, R. P.: Phys. Rev. **94**, 262 (1954). — [7] FEYNMAN, R. P.: Progr. in Low Temp. Phys. **1** (1955). — [8] LANDAU, L.: J. Phys. USSR. **5**, 71 (1941). — [9] LANDAU, L.: J. Phys. USSR. **11**, 91 (1947). — [10] SÜSSMANN, G.: Z. Physik **139**, 543 (1954). — [11] TOMONAGA, S.: Progr. Theor. Phys. **13**, 467 (1955).

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität  
Berlin-Charlottenburg

## Der Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und optischen Größen bei Silberaufdampfschichten

Von

K. KREBS, H. NELKOWSKI und R. WINKLER

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. Dezember 1955)

Reflexionsvermögen, Durchlässigkeit und elektrischer Widerstand vakuumaufgedampfter Silberschichten werden in Abhängigkeit von der Dicke (Wägungsdicke) gemessen. Bei den optimal erreichbaren Schichten (kleinstmögliche Absorption) besteht ein reproduzierbarer Zusammenhang zwischen der Durchlässigkeit und dem Schichtwiderstand. Jede Erhöhung der Absorption, gleichgültig ob sie durch geringere Schichtdicke, größere Fehlordnung oder chemische Umsetzung hervorgerufen wird, ist von einer Vergrößerung des spezifischen Widerstandes begleitet.

Der gefundene Zusammenhang gestattet eine laufende Kontrolle der Durchlässigkeit von PÉROT-FABRY-Spiegeln während der Aufdampfung durch die Messung des elektrischen Widerstandes einer gleichzeitig bedampften Probeplatte.

### A. Zielsetzung

In der Interferenzspektroskopie, speziell beim Arbeiten mit dem PÉROT-FABRY-Interferometer, ist es oft nötig, — durch Verdampfen im Hochvakuum — schwachdurchlässige, hochreflektierende Silberspiegel\* mit einem bestimmten gewünschten Reflexionsvermögen oder, was gleichbedeutend ist, einer bestimmten Durchlässigkeit herzustellen.

Die bisher meist angewendeten Verfahren zur Dosierung von Aufdampfschichten beruhen entweder auf der optischen Kontrolle der Durchlässigkeit während der Herstellung [4, 20], oder sie benutzen die Kontrolle der Verdampfungsdaten, sei es, indem bei gleichmäßiger Verdampfung die Verdampfungszeit als Maß für die Schichtdicke genommen wird, oder daß eine abgewogene Menge Schmelzgut restlos verdampft wird [13]. In der vorliegenden Arbeit haben wir die Möglichkeit untersucht, die Dosierung der Silberschichten durch Kontrolle des elektrischen Schichtwiderstandes vorzunehmen, und zwar in der Weise, daß der Widerstand während der Bedampfung gemessen und beim Erreichen

\* Wir beschränkten uns bei diesen Untersuchungen auf Silberschichten, da die früher im Ultraviolett verwendeten Aluminiumschichten heute immer mehr durch dielektrische Mehrfachschichten ersetzt werden. Für Wellenlängen  $\lambda \approx 6000 \text{ \AA}$  dürften sich die Silberspiegel jedoch wohl noch weiterhin behaupten [15].

eines der gewünschten Durchlässigkeit entsprechenden Wertes die Bedampfung beendet wird. Das Verfahren setzt also eine eindeutige Zuordnung von elektrischem Widerstand und optischer Durchlässigkeit voraus.

Wir haben zu diesem Zweck Silberaufdampfschichten hergestellt und an ihnen Widerstands-, Durchlässigkeits- und Reflexionsmessungen vorgenommen. Widerstands- und optische Messungen an dünnen Schichten liegen, jede Art für sich, zwar bereits in großer Zahl vor ([2, 5, 6, 14, 17, 18, 19, 21, 23, 24, 26, 27, 28] bzw. [10, 12, 22]), doch haben wir in diesem Fall der eindeutigen Zuordnung zwischen Widerstand und Durchlässigkeit besondere Beachtung geschenkt.

### B. Experimentelles

Die Schichten wurden durch Aufdampfen im Hochvakuum hergestellt nach einer Methode, wie sie zuerst von RITSCHL [20] beschrieben wurde. Als Hochvakuumgefäß dient ein seitlich durch zwei fettgedichtete, planparallele Platten verschlossenes Glasrohr (etwa 85 cm lang, 12 cm Durchmesser), in dessen Mitte sich die Verdampfungsquelle befindet. In gleicher Entfernung von ihr (etwa 25 cm bei 6 cm Spiegeldurchmesser) werden die beiden Glasträger gehalten, wodurch während einer Bedampfung zwei Spiegel hinreichend gleicher und über ihre ganze Fläche gleichmäßiger Durchlässigkeit erzeugt werden. Die Bedampfungen wurden bei einem Druck von ungefähr  $10^{-5}$  Torr (mit Ionisationsmanometer gemessen) in 1 bis 2 min ausgeführt.

Wie bereits bekannt [1, 7, 8, 16], unterliegt der Widerstand frischer Aufdampfschichten unmittelbar nach der Herstellung noch einer zeitlichen Veränderung; in dem uns interessierenden Bereich (Dicke  $d = 100$  bis  $2000 \text{ \AA}$ ) handelt es sich dabei um eine Verminderung [25]. Mit der weiter unten in Teil D beschriebenen Anordnung wurde diese Erscheinung näher untersucht, und zwar dadurch, daß der Widerstand innerhalb der Aufdampfapparatur während und nach der Herstellung gemessen wurde. Dabei ergab sich, daß diese Änderungen schon nach einer Stunde im wesentlichen abgeklungen sind; nach 24 Std ist der Endwiderstand praktisch erreicht. Widerstandsänderungen (Erhöhungen), die beim Einlassen von Luft eintreten, konnten unberücksichtigt bleiben; sie lagen in der Größenordnung der erreichten Genauigkeit. Den folgenden Betrachtungen liegt dieser Endwiderstand zugrunde.

Als Maß für die Schichtdicke  $d$  wurde die Massenbelegung gewählt. Die daraus — mittels der Dichte des kompakten Materials — berechnete „Wägungsdicke“ ( $1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mg/cm}^2 \hat{=} 100 \text{ \AA}$ ) scheint sich nur bei dünnsten Schichten von der „optischen“ Dicke wesentlich zu unterscheiden [3]. Die zu wägenden Schichten wurden auf etwa 0,2 mm starkes Glas ( $4 \times 4 \text{ cm}$ ) aufgedampft. Die Wägungen waren auf etwa

0,01 mg genau, woraus sich eine Genauigkeit der Dickenmessung von 2 bis 10% ergibt (je nach Dicke).

Für die Messung des Widerstandes wird aus der Schicht ein Streifen „herausgeschnitten“ (s. Fig. 1a), durch den dann ein Gleichstrom  $I$  (etwa 1 mA) geschickt wird (Elektroden  $A$  und  $B$ ). Ein Teil des längs dieses Streifens entstehenden Spannungsabfalles  $U$  wird mittels zweier weiterer Elektroden ( $X, Y$ ) abgegriffen und durch eine Gegenspannung kompensiert. Es werden so etwa vorhandene Übergangswiderstände eliminiert, und das besondere Aufdampfen von Übergangselektroden

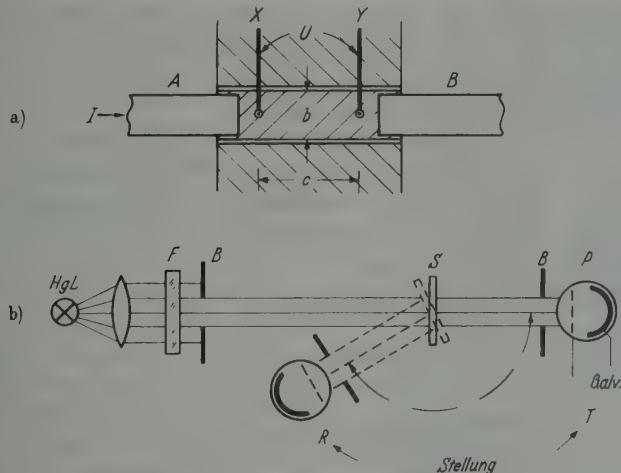


Fig. 1 a u. b. Meßanordnungen, schematisch

erübrigt sich. Aus Gegenspannung  $U$ , Meßstrom  $I$ , Streifenbreite  $b$  und Elektrodenabstand  $c$  wird der Flächenwiderstand  $\varrho_{\square}$  berechnet, d. h. der Widerstand eines quadratischen Stückes der Schicht.  $\varrho_{\square}$  gestattet den Vergleich von Messungen verschiedener Autoren, ferner ergibt  $(\varrho_{\square} \cdot d)$  den spezifischen Widerstand.

Die Messung der Durchlässigkeit erfolgte mit einer Photometereinrichtung, die auch das Reflexionsvermögen zu messen gestattete. (Schema s. Fig. 1b.) Das Licht einer gleichstromgespeisten Quecksilberlampe (HBO 200) durchsetzt parallel gerichtet den drehbar angeordneten Spiegel  $S$  und gelangt danach auf die Photozelle  $P$  (Stellung  $T$ : Messung der durchgelassenen Intensität  $I_T$ ). Durch Herumschwenken in die Stellung  $R$  kann der reflektierte Lichtanteil  $I_R$  bestimmt werden (unter einer Incidenz von  $80^\circ$ ). Zur Anzeige dient ein Multiflexgalvanometer (Empfindlichkeit  $2 \cdot 10^{-9}$  A/Sk. m). Die Blenden  $B$  begrenzen den Durchmesser des Lichtstrahls. Bedeutet  $I_0$  die in Stellung  $T$  gemessene volle Intensität (ohne Spiegel im Strahlengang), dann ist die Durchlässigkeit  $T = I_T/I_0$  und das Reflexionsvermögen  $R = I_R/I_0$ . Der

Einfluß des Glaträgers kann bei Schichten geringer Durchlässigkeit vernachlässigt werden\*. Zur Messung wurden Farbfiler  $F$  für die Hg-Linien 365, 435, 546 und 578  $m\mu$  sowie Rotfilter mit dem Schwerpunkt bei 735  $m\mu$  verwendet.

### C. Ergebnisse

1. *Widerstand.* In Fig. 2 sind die Ergebnisse der Widerstandsmessungen zusammengestellt, in der Weise, daß über der Schichtdicke  $d$  das Produkt  $(\rho_{\square} \cdot d)$  (d.h. der spezifische Widerstand) aufgetragen ist. Bei

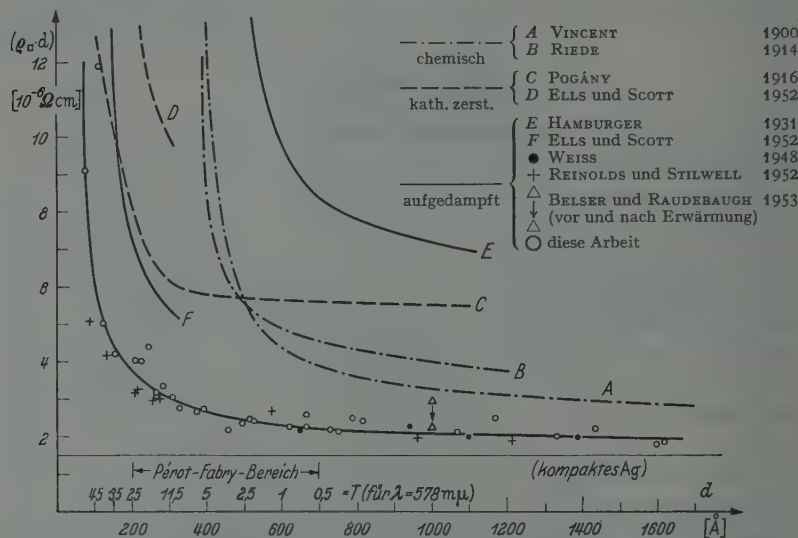


Fig. 2. Spezifischer Widerstand von Ag-Schichten als Funktion der Dicke

dieser Art der Auftragung läßt sich die Abweichung vom Wert des kompakten Materials besonders leicht übersehen, da dieser hier eine Waagerechte ergeben würde. Daß für kleiner werdende Schichtdicken die Werte  $(\rho_{\square} \cdot d)$  nach unendlich gehen, ist eine von früheren Arbeiten bekannte und auch erklärte Tatsache; denn SENNETT und SCOTT [22] haben an derart aufgedampften Schichten durch elektronenmikroskopische Aufnahmen festgestellt, daß sie für Schichtdicken  $<$  etwa 100 Å aus vielen kleinen voneinander völlig isolierten Körnern bestehen. Daraus folgt, daß der Widerstand sehr hoch sein muß. Mit zunehmender Dicke wachsen die Körner mehr und mehr aneinander und der spezifische Widerstand nähert sich von hohen Werten dem des kompakten Materials.

\* Verwendet man Glas mit dem Brechungsindex  $n = 1,5$ , so betragen bei einem Spiegel mit  $T = 10\%$  und  $R = 87,5\%$  die an  $T$  und  $R$  anzubringenden Korrekturen  $+0,06\%$  bzw.  $-0,04\%$ .



Die Kurve, um die sich unsere Meßpunkte gruppieren, läßt sich nach unseren und den bisher vorliegenden Messungen anderer Autoren als eine optimal erreichbare bezeichnen. Derartig niedrige Widerstandswerte wurden jedoch nur bei Einhaltung sowohl sauberer Arbeitsbedingungen als auch einer hinreichend großen Auftreffrate (Zahl der auftreffenden Silberatome/cm<sup>2</sup> · sec) erreicht. (Näheres dazu s. Abschn. C3). Ein Anwachsen des Schichtwiderstandes mit kleiner werdender Auftreffrate ist allerdings auch zu erwarten; denn in der bereits oben erwähnten Arbeit [22] zeigen SENNETT und SCOTT, daß bei gleicher Dicke mit kleiner werdender Aufdampftrate die Größe der Körner vermindert wird. Das bedingt zwangsläufig eine Verringerung der Zahl der Berührungspunkte der Körner und damit einen erhöhten Widerstand. Diese Erscheinung dürfte zur Erklärung der relativ hohen Widerstände bei kathodenzerstäubten Schichten (s. Fig. 2) beitragen.

In Erkenntnis der Bedeutung der Auftreffrate sind von REYNOLDS und STILWELL [18] Widerstandsmessungen an Schichten durchgeführt worden, die mit den extrem hohen Aufdampfgeschwindigkeiten von 500 bis 1000 Å/sec hergestellt worden waren. Die Werte dieser Autoren (+ in Fig. 2) weichen angesichts der Fehlergrenzen nur unwesentlich von der Optimalkurve ab.

Bei der Herstellung von PÉROT-FABRY-Spiegeln sind jedoch derartig hohe Aufdampfgeschwindigkeiten nicht zu erreichen. Wegen der erforderlichen Gleichmäßigkeit eines solchen Spiegels (Durchmesser  $\simeq 6$  cm) sollte der Abstand vom Heizer etwa 25 cm betragen. Selbst bei schnellen Aufdampfungen (etwa 1 min) sind dann nur Aufdampfgeschwindigkeiten von etwa 10 Å/sec zu erzielen (also 1 bis 2 Größenordnungen kleiner). Die relativ geringe Abweichung der Ergebnisse von REYNOLDS und STILWELL von den unseren zeigt aber, daß man auch bei der praktischen Herstellung von PÉROT-FABRY-Spiegeln noch Auftreffraten erzielen kann, die für die Erzeugung (bezüglich des Widerstands) optimaler Schichten ausreichend sind.

Im Gebiet großer Schichtdicke besteht Übereinstimmung mit Messungen von WEISS [28], der sehr dicke Aufdampfschichten (außerhalb des PÉROT-FABRY-Bereiches bis zu 7000 Å Dicke) untersucht hat.

Nach Untersuchungen von BELSER und RAUDEBAUGH [2] können durch Erwärmen auf 150° C („Aging“) Gitterstörungen beseitigt werden, wodurch der Widerstand der Schicht noch um etwa 50% sinkt. Der von BELSER für eine derartig „gealterte“ Schicht (mit nur ungefährender Dickenangabe) mitgeteilte Wert liegt in Fig. 2 auf unserer Kurve innerhalb unserer Werte.

Es sei zusammengefaßt, daß unter gewissen Voraussetzungen — die im vorigen behandelt sind —, der spezifische elektrische Widerstand von Ag-Aufdampfschichten für praktische Zwecke, d.h. innerhalb von

Fehlergrenzen, wie sie aus Fig. 2 zu ersehen sind, durchaus als eine reproduzierbare Größe zu betrachten ist.

2. *Durchlässigkeit und Reflexion.* Mit den gleichen Schichten wurde nunmehr der Zusammenhang zwischen der optischen Durchlässigkeit und der Schichtdicke untersucht. Die Fig. 3 zeigt unsere Meßergebnisse, die in guter Übereinstimmung mit der von KRAUTKRÄMER [9] gefundenen Kurve sind.

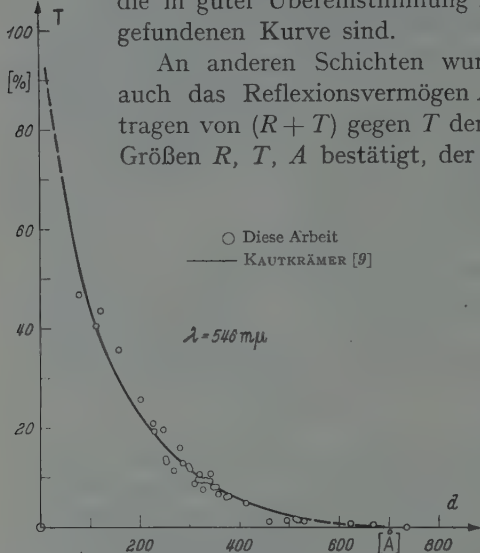


Fig. 3. Durchlässigkeit von Ag-Aufdampfschichten als Funktion der Dicke

und der Durchlässigkeit  $T$  sichergestellt, mit den Meßreihen der Fig. 4 darüber hinaus der Zusammenhang mit dem Reflexionsvermögen  $R$ , bzw. der Absorption  $A$ , d.h. den Größen, die außer  $T$  die optische Qualität des PÉROT-FABRY-Interferometers bestimmen.

Die Darstellung  $\varrho_{\square}$  gegen  $T$ , die wir — durch Umzeichnen unserer bisherigen Ergebnisse — in Fig. 5 für einige Wellenlängen als Parameter wiedergeben, darf daher mit Recht für Silberaufdampfschichten Allgemeingültigkeit beanspruchen, zumindest bei Beachtung der oben genannten Herstellungsbedingungen. Bei Abweichungen von diesen Bedingungen ergab sich bemerkenswerterweise stets ein gleichsinniges Verhalten von Schichtwiderstand  $\varrho_{\square}$  und Absorption  $A \equiv 1 - (T + R)$ . Dieses — nämlich Anwachsen beider bei Abweichungen von „optimalen“ Herstellungsbedingungen — wurde in vielen Meßreihen bestätigt, von denen als Beispiele einige beschrieben seien.

3. *Widerstand und Absorption.* Fig. 6 zeigt die Absorption und den spezifischen Widerstand von Schichten praktisch gleicher Dicke

( $d \simeq 650 \text{ \AA}$ ), die bei Anwesenheit von Quecksilberdampf-Verunreinigungen hergestellt wurden:  $A$  und  $\rho$  unterliegen gleichsinnigen Veränderungen. Luftreste bis zu  $10^{-3}$  Torr während der Bedampfung erwiesen

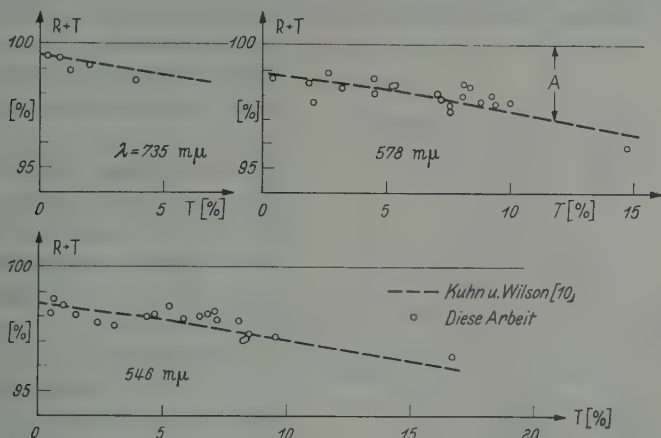


Fig. 4. Optische Größen von Ag-Aufdampfschichten als Funktion der Durchlässigkeit

sich allerdings so gut wie ohne Einfluß auf Silberschichten, und zwar sowohl bezüglich des Widerstandes als auch der optischen Eigenschaften. Eine ähnliche Feststellung machte auch LEVINSTEIN [11].

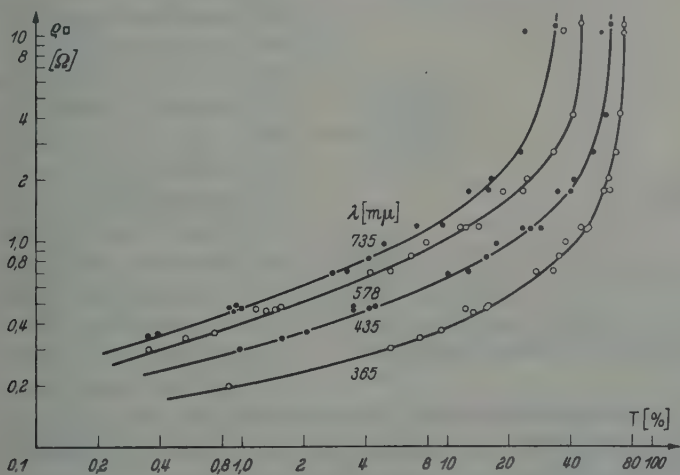


Fig. 5. Zusammenhang zwischen Schichtwiderstand und Durchlässigkeit bei Ag-Aufdampfschichten \*

Fig. 7 gibt die durch verschiedene Bedampfungszeiten (Auftrittsraten) verursachten Änderungen wieder. Hier sind Schichten verschiedener

\* Die Absorption bei 365 mμ in dem nur 0,2 mm starken Glsträger konnte, wie experimentell geprüft wurde, vernachlässigt werden.

Dicke verglichen, und es ist daher zu berücksichtigen, daß dünnere Schichten selbst unter optimalen Verhältnissen eine höhere Absorption und auch einen höheren spezifischen Widerstand als dickere Schichten besitzen müssen. Es ist hier sinnvoll, für jede Schicht das Verhältnis

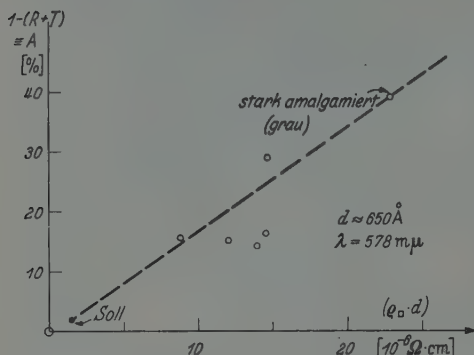


Fig. 6. Absorption und Schichtwiderstand bei mehr oder weniger starkem Hg-Einfluß

Schichten, die durch Schrägbedampfung hergestellt wurden. Die dabei entstehende Dickenverteilung ist in Fig. 8 schematisch angedeutet. Da die Schichtdicke der Auftreffrate an der betreffenden Stelle direkt

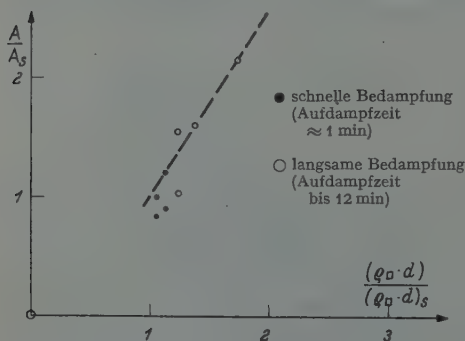


Fig. 7. Absorption und Schichtwiderstand bei verschiedenen Bedampfungsgeschwindigkeiten

aus dem Meßwert zu dem für ihre Schichtdicke gültigen Sollwert zu bilden, also  $A/A_s$  und  $(q_{\square} \cdot d)/(q_{\square} \cdot d)_s$ , wobei  $A_s$  und  $(q_{\square} \cdot d)_s$  aus den obigen Fig. 2, 3 und 4 folgen. Abweichungen vom Wert 1 sind dann ein direktes Maß für den jeweils wirklichen Einfluß auf Absorption und Widerstand.

Noch deutlicher wird der Einfluß der Auftreffrate auf Absorption und Widerstand bei der Untersuchung von keilförmigen

Schichten, die durch Schrägbedampfung hergestellt wurden. Die dabei entstehende Dickenverteilung ist in Fig. 8 schematisch angedeutet. Da die Schichtdicke der Auftreffrate an der betreffenden Stelle direkt proportional ist (unter der Annahme, daß alle einfallenden Silberatome auch haften bleiben), ist die Verteilung der Schichtdicke gleichzeitig ein Maß für die Verteilung der Auftreffrate.

Nach der Herstellung wurde längs der Keilschicht in Abständen von 0,5 bis 1 cm sowohl  $q_{\square}$  als auch  $R$  und  $T$  (und daraus  $A$ ) bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Fig. 8, die wie im vorigen das Verhalten von  $A$

und  $q_{\square}$  miteinander vergleicht. Beide Größen sind dazu als Funktionen der Durchlässigkeit aufgetragen. Die mit „senkrecht“ bezeichneten Linien stellen diejenigen Kurven dar, die nach den Fig. 4 und 5 für optimale (senkrecht bedampfte) Schichten gelten.

Die Kurve (a) bezieht sich auf eine Keilschicht, die mit einer Bedampfungszeit von 1 min hergestellt wurde. Mit abnehmender Auftreffrate (steigendem  $T$ ) wächst die Absorption beträchtlich über ihren normalen Wert an, analog dazu steigt auch der Widerstand infolge der

Verminderung der Körnergröße. An der Keilschicht (b), die wesentlich langsamer aufgedampft wurde, ist der Effekt noch stärker ausgeprägt. Bei dieser Schicht betrug die Bedampfungszeit 12 min, d.h. die Auftreffrate war an jeder Stelle der Schicht 12mal kleiner als bei der Schicht (a). Das Aufreißen der Schicht wird damit zu noch größeren Dicken hin verschoben, und damit auch die Stelle des starken Anstiegs von  $A$  und  $\varrho_{\square}$ . (Die Erhöhung von  $A$  geht dabei ausschließlich auf Kosten von  $R$ , während  $T$  praktisch unbeeinflusst bleibt.)

Ferner wurde der Einfluß der Alterung der Schichten sowie der Einfluß von atmosphärischer Luft untersucht. Dazu wurden zwei Schichten nach der Herstellung vermessen, danach einen Monat abgeschlossen (im Glaskasten mit lose schließendem Deckel) aufbewahrt und anschließend dem Einfluß der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Der Fig. 9a entnimmt man, daß Absorption und Widerstand, die hier über der Zeit als

Abszisse aufgetragen sind, wiederum in beiden Fällen analoges Verhalten zeigen. Bei der Alterung (d. h. Umkristallisationen innerhalb der einzelnen Massenkörner) sind die Änderungen von  $\varrho_{\square}$  und  $A$  nur gering. Für die Absorption wurde das auch von KUHN und WILSON [10] gefunden. Der Einfluß atmosphärischer Luft hingegen erzeugt starke Änderungen von Absorption und Widerstand. Wie aus Fig. 9b, wo  $R$  und  $T$  getrennt dargestellt sind, hervorgeht, wächst  $A$  hier restlos auf Kosten des Reflexionsvermögens, die Durchlässigkeit bleibt praktisch konstant.

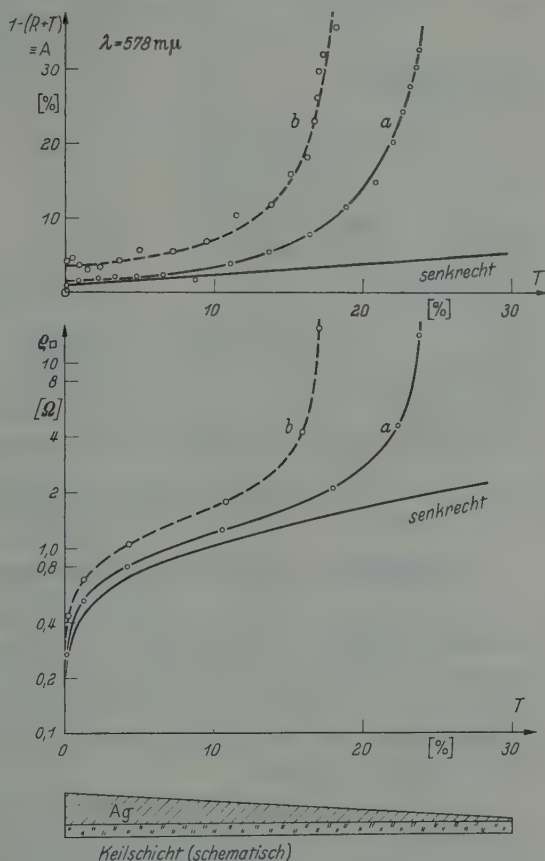


Fig. 8. Absorption und Schichtwiderstand an schnell (a) und langsam (b) bedampften Keilschichten





wird dadurch zwischen der Gold- und der Silberschicht vollzogen. Vorteilhaft an diesem Widerstandsblättchen ist ferner, daß es mehrfach benutzt werden kann; die alte Silberschicht läßt sich ohne Beeinträchtigung der Elektroden mit verdünnter Salpetersäure ablösen.

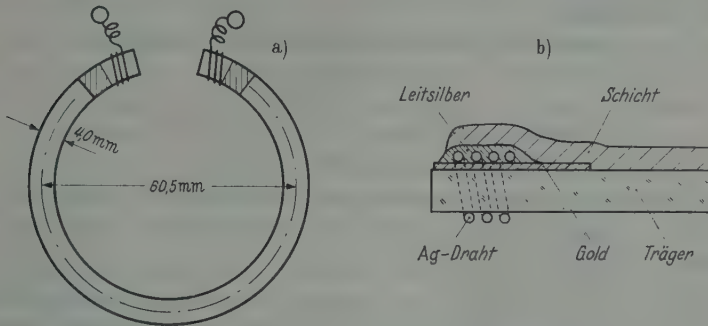


Fig. 10 a u. b. Widerstandsmeßblättchen zur Bedampfungskontrolle

Ist nun  $\rho_{\square}$  der zu einer gewünschten Durchlässigkeit  $T$  gehörige Flächenwiderstand, dann sollte sich nach dem bisherigen der tatsächliche Widerstandswert  $\rho'$ , bei dem die Verdampfung unterbrochen werden müßte (Abschaltwiderstand) nach  $\rho' = f \cdot \rho_{\square}$  ergeben. Der Faktor  $f = L/b$  berücksichtigt darin die geometrischen Abmessungen des Widerstandsblättchens (Länge  $L$  und Breite  $b$ ).

Außerdem muß jedoch noch dem Abklingen des Widerstandes unmittelbar nach der Herstellung, das bereits oben S. 510 erwähnt wurde, Rechnung getragen werden. Die dafür anzubringende Korrektur ist eine rein empirische und muß aus folgenden Gründen unter verschiedenen Umständen zwangsläufig etwas verschieden ausfallen: Die das Abklingen hervorruftende Umkristallisation setzt bereits während der Bedampfung ein und ist somit bei zwei sonst gleichen Schichten an der langsamer aufgedampften im Augenblick des Abschaltens schon etwas weiter fortgeschritten; die anschließende relative Widerstandsverminderung wird daher etwas geringer sein.

Für unsere speziellen Verhältnisse fanden wir z.B. als durchschnittlich anzubringende Korrektur den Wert von 25 %. Damit ergibt sich

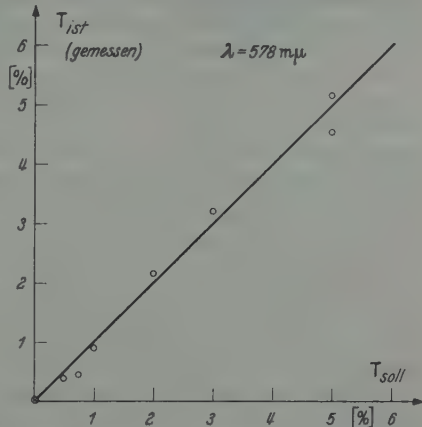


Fig. 11. Erstrebte und gemessene Durchlässigkeit bei Herstellung einiger Spiegel

also für einen Spiegel mit der gewünschten Durchlässigkeit  $T$  (bei einer bestimmten Wellenlänge) der Abschaltwiderstand zu  $\varrho' = 1,25 \cdot f \cdot \varrho_{\square}$ . Haben Spiegel und Widerstandsblättchen einen etwas unterschiedlichen Abstand von der Verdampfungsquelle, so ist das rechnerisch leicht mit zu berücksichtigen.

In Fig. 11 sind die Ergebnisse einer Meßreihe zusammengestellt, die unter Benutzung dieses Ausdrucks erhalten wurde. Darin ist die nach der Herstellung an den Schichten tatsächlich gemessene Durchlässigkeit  $T_{\text{ist}}$  als Funktion der angestrebten  $T_{\text{soll}}$ -Werte dargestellt.

An der geringen Streuung der Meßwerte erkennt man die relativ hohe Genauigkeit unserer Methode, die sich gegenüber optischen Methoden durch geringen Aufwand und gute Brauchbarkeit auch bei sehr dichten Schichten auszeichnet.

Zum Schluß sei es gestattet, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung mit Personalmitteln unseren besonderen Dank auszusprechen. Auch den Zuwendungen von ERP-Sachmitteln verdanken wir wesentliche Förderung.

### Literatur

- [1] ARCAIX, S.: J. Phys. Radium **11**, 78 (1950). — [2] BELSER, R. B., and R. J. RAUDEBAUGH: Phys. Rev. **91**, 499 (1953). — [3] BLOIS, M. S., and L. M. RIESER: J. Appl. Phys. **25**, 338 (1954). — [4] BRIGHT, R. J., D. R. JACKSON and H. KUHN: Proc. Phys. Soc. Lond. A **62**, 225 (1949). — [5] ELLS, C. E., and G. D. SCOTT: J. Appl. Phys. **23**, 31 (1952). — [6] HAMBURGER, L.: Ann. Phys. **10**, 905 (1931). — [7] HOLLEVIGUE, L.: Ann. Chim. Phys. **21**, 197 (1910). — [8] JAGERSBERGER, A., u. F. SCHMID: Z. Physik **88**, 265 (1934). — [9] KRAUTKRÄMER, J.: Ann. Phys. **32**, 537 (1938). — [10] KUHN, H., and B. A. WILSON: Proc. Phys. Soc. Lond. B **63**, 745 (1950). — [11] LEVINSTEIN, H.: J. Appl. Phys. **20**, 306 (1949). — [12] MAYER, H.: Physik dünner Schichten, S. 295—296. Stuttgart 1950. — [13] MOSTOVETCH, N.: Ann. physique **8**, 61 (1953). — [14] OPPENHEIM, V., and J. H. JAFFE: J. Appl. Phys. **24**, 1521 (1953). — [15] PENSELIN, S., u. A. STEUDEL: Z. Physik **142**, 21 (1955). — [16] PERROT, M., et S. ARCAIX: C. R. Acad. Sci. Paris **229**, 1139 (1949). — [17] POGÁNY, B.: Ann. Phys. **49**, 531 (1916). — [18] REYNOLDS, F. W., and G. R. STILWELL: Phys. Rev. **88**, 418 (1952). — [19] RIEDE, A.: Ann. Phys. **45**, 881 (1914). — [20] RITSCHL, R.: Z. Physik **69**, 578 (1931). — [21] SCHULZE, A., u. H. EICKE: Metall **7**, 106 (1953). — [22] SENNETT, R. S., and G. D. SCOTT: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 208 (1950). — [23] STEINBERG, J. C.: Phys. Rev. **21**, 22 (1923). — [24] TISCHER, F. J.: Z. angew. Phys. **5**, 413 (1953). — [25] VAND, V.: Z. Physik **104**, 48 (1937). — [26] VINCENT, G.: Ann. Chim. Phys. (7) **19**, 433 (1900). — [27] WAIT, G. R.: Phys. Rev. **19**, 615 (1922). — [28] WEISS, K.: Z. Naturforsch. **3a**, 143 (1948).

From the Department of Physics, University of Illinois, Urbana, Illinois

## The Polarization of 5.3 Mev Protons Elastically Scattered from Helium

By

A. C. JUVELAND and W. JENTSCHKE

With 3 figures in the text

(Eingegangen am 3. Januar 1956)

The polarization of 5.32 Mev protons elastically scattered by helium has been measured by a double scattering experiment with a polarizer-analyzer arrangement. The first scattering was selected to take place in the region of the  $P_{1/2}$  energy state of  $\text{Li}^5$  and the second scattering at the  $P_{3/2}$  state. The polarization after the first scattering at an angle of  $55^\circ$  (c.m.) has been measured to be  $P_1 = 0.40 \pm 0.05$  and is positive in agreement with the calculated polarization using the phase shift values obtained from the analysis of differential scattering cross-section data. (The positive direction is defined by the vector product between the scattered proton wave vector and the incident proton wave vector.) A preliminary experiment with poor geometry and an average scattering angle of  $90^\circ$  (c.m.) also gave results which agree with the calculations. The large splitting of the  $P_{1/2}$  and  $P_{3/2}$  states and the very broad width of the  $P_{1/2}$  level are therefore confirmed.

### Introduction

The investigation of the  $P_{1/2}$  and  $P_{3/2}$  level of the  $\text{Li}^5$  compound nucleus by the scattering of protons on helium reveals the presence of a strong spin-orbit coupling. Fig. 1 shows the phase shifts of the p- $\text{He}^4$  scattering data as a function of the incident proton energy  $[1]$ ,  $[8]$ . The  $P_{1/2}$  and  $P_{3/2}$  phase shifts show a very different energy dependence. An analysis of these data by the single level dispersion theory  $[4]$  shows that the behaviour of the  $P_{3/2}$  phase shift can be understood with a level of a resonance energy  $E_R = 2.1$  Mev; and from the 5.87, 7.5 and 9.48 Mev scattering data it follows that the resonance energy for the  $P_{1/2}$  state lies above 8 Mev. It thus appears that the  $P_{3/2}$  level occurs at lower energy than the  $P_{1/2}$  level (inverted doublet) and that the spin orbit interaction is of the order of several Mev. ( $\Delta E_\lambda = 7.5$  Mev,  $E_\lambda$  is the characteristic energy of the level.)

HEUSINKVELD and FREIER  $[6]$  have provided the most striking verification of a spin orbit coupling in the scattering of protons by helium by the direct demonstration of the polarization of the scattered protons\*.

\* A similar, more accurate p- $\text{He}^4$  polarization experiment with a proton energy of 3.0 Mev was recently performed by M. J. SCOTT and R. E. SEGEL, Bull. Amer. Phys. Soc. **30**, 16 (1955).

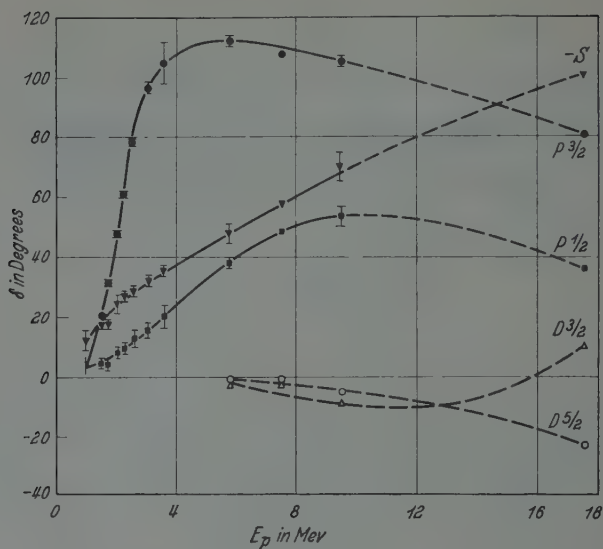


Fig. 1. Phase-shift values for p-He<sup>4</sup> scattering as a function of proton bombardment energy

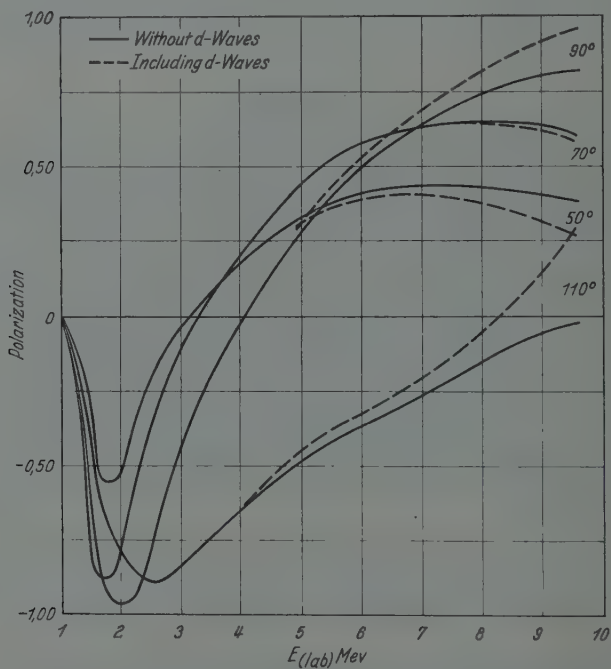


Fig. 2. Expected polarization of protons scattered from He<sup>4</sup> at various center of mass angles as a function of incident proton energy



Protons with a given spin orientation are scattered differently depending on whether their spin and orbital angular momentum are parallel or antiparallel. The doubly scattered protons in helium were detected by photographic plates and the ratio  $R$  of the intensities between the forward and backward scattered protons was determined. This value was compared with the theoretical ratio  $R$  evaluated from the formula

$$R = \frac{1 + P_1(E_1, \Theta_1) P_2(E_2, \Theta_2)}{1 - P_1(E_1, \Theta_1) P_2(E_2, \Theta_2)}, \quad (1)$$

where  $P_1$  and  $P_2$  are the polarizations for an initially unpolarized beam at the first and second interaction, respectively;  $P_1$  and  $P_2$  can be calculated from the phase shift data of Fig. 1 as indicated for instance by CRITCHFIELD and DODDER [3]. Fig. 2 gives the polarization in a laboratory energy range of the protons from 1.0 Mev to about 10 Mev for various scattering angles (c.m.). The results of HEUSINKVELD and FREIER for the ratio  $R$  agree with the theoretical evaluations considering the rather crude geometry of the apparatus and give conclusive evidence that the  $P_{1/2}$  and  $P_{3/2}$  energy levels in the compound nucleus of  $\text{Li}^5$  are inverted. Since the highest available proton energy in that experiment was only 3.5 Mev, both scattering events took place in the region of the  $P_{3/2}$  level. Therefore no accurate information about the position and width of the higher lying  $P_{1/2}$  level could be obtained.

Since an accurate knowledge of the position of the  $P_{1/2}$  and  $P_{3/2}$  states of  $\text{Li}^5$  is important for the determination of the magnitude of the spin orbit interaction in nuclei, it seemed particularly desirable to check these values independently from the phase shift data. For this reason a double scattering experiment with the available higher proton energy of 6 Mev was performed to observe the polarization of protons elastically scattered by helium.

At an incident proton energy of about 6 Mev, the  $P_{1/2}$  wave is important and the protons scattered at angles smaller than about 100 degree (c.m.) have a polarization opposite in sign to the polarization found at the  $P_{3/2}$  state as can be seen in Fig. 2. After the first scattering has taken place at the  $P_{1/2}$  state, the beam can be slowed down to any desired energy by ionization losses without changing the polarization. The second scattering can therefore take place at the lower  $P_{3/2}$  resonance level.

The polarization has been measured at energies of 5.32 Mev and 5.65 Mev at angles of  $55^\circ$  (c.m.) and  $90^\circ$  (c.m.) respectively, and agrees quantitatively with the calculated polarization derived from the scattering phase shift values.

### Apparatus

A preliminary experiment was first performed with apparatus similar to that of M. HEUSINKVELD and G. FREIER [6]. For a more accurate experiment a new chamber was constructed with improved geometry.

The new chamber can also be more effectively shielded against neutrons and can withstand higher gas pressures.

The construction of the new chamber is shown in Fig. 3. The incident protons from the cyclotron pass through a 0.635 cm. diameter defining slit and then traverse a 0.000635 cm. thick tantalum foil which separates the helium from the cyclotron vacuum. The protons then pass through a 0.795 cm. diameter anti-scattering slit, the first scattering volume, and are then stopped in the 0.0254 cm. thick tantalum chamber wall. The protons, which are scattered at  $45^\circ$  [ $55^\circ$  (c.m.)], are collimated by two defining slits, the first 0.795 cm. in diameter and located at a distance of 5.2 cm. from the center of the first scattering volume and the second 1.27 cm.  $\times$  0.635 cm. and placed in

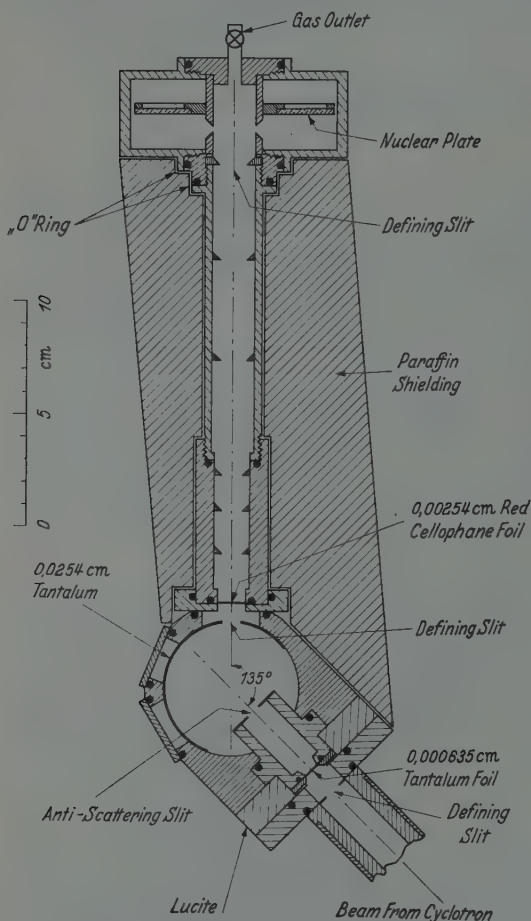


Fig. 3. Schematic diagram of double scattering chamber. The protons are detected in nuclear emulsion plates after being scattered twice from  $\text{He}^4$

front of the second scattering volume. Five anti-scattering baffles are placed between these defining slits. A red cellophane foil is placed after the first defining slit of the collimator to prevent the nuclear plates from darkening due to light produced from the ionization of the helium in the first scattering chamber. Only protons which are second-scattered at angles between  $73^\circ$  and  $95^\circ$  (c.m.) are accepted by the

detecting plates, and this scattering angle acceptance is defined both by the position of the proton tracks in the plates and by a  $0.635 \text{ cm.} \times 0.318 \text{ cm.}$  slit in front of each detecting plate.

The choices of the angle of the first scattering and energy and angle of the second scattering were the result of compromises between the backward to forward ratio obtainable and the magnitude of the cross section.

An electrostatic strong-focussing lens located close to the cyclotron target chamber focussed the external proton beam at the first defining slit of the double scattering chamber. Use of the lens increased the beam entering the chamber by a factor of fifty so that the average current was about 0.2 microampere in this experiment. The intensity of the beam could be monitored by reading the current to the chamber since it was insulated from ground.

The protons were detected in 50 micron,  $2.54 \text{ cm.} \times 2.54 \text{ cm.}$ , Kodak NTB nuclear track plates. Measurements made in this laboratory [7] of the ranges in both NTB and Ilford C-2 emulsions for particles of the same energy have shown that the ranges in the NTB emulsion are up to 8% longer than in the C-2 plates. In this experiment, no calibration of the plates was made. Therefore, the energies were determined by first decreasing the NTB ranges by 4% to account for the average difference in the C-2 and NTB emulsions and then using ROTBLATT's [9] range-energy curves for C-2 emulsions. An uncertainty of  $\pm 4\%$  is assigned to the ranges which corresponds to an energy uncertainty of  $\pm 2\%$ .

The helium pressure was held constant by a Hoke gas regulator. A gauge manufactured by the United States Gauge Co. and accurate to 0.5% was used to measure the pressure.

### Procedure

Before filling the chamber with helium it was evacuated to a pressure of about 0.01 mm Hg. Two runs were made with slightly different gas pressures. The gas densities were 4.04 NTP for the first run and 4.42 NTP for the second run. The exposures were 1.5 microampere-hours and 3.6 microampere-hours respectively.

The proton energy at the center of the first scattering volume was measured using nuclear plates with the chamber filled to only one atmosphere of helium and was found to be 5.50 Mev with an energy spread of  $\pm 50 \text{ kev.}$  From the range-energy curves for protons in helium of Aron, et al [2], the energies at the first scattering at the pressures used was calculated and found to be 5.33 Mev for the first run and 5.31 Mev for the second run. At the center of the second scattering volume, the

energies measured were 2.89 Mev and 2.55 Mev, respectively, with an energy spread of  $\pm 200$  kev.

In the preliminary experiment, both scattering events took place at about  $90^\circ$  in the center-of-mass system. To reduce the proton energy after the first scattering, 19.2 mg./cm<sup>2</sup> of aluminum were placed in front of the second collimation system. The first scattering took place at 5.65 Mev and the second at about 2 Mev. One atmosphere of helium was used and the exposure was 6 microampere-hours. A background run of the same exposure was taken with the chambers evacuated. Despite the use of tungsten slits in the first collimation system and as much paraffin shielding as possible, the confusable background of knock-on protons in the emulsions was still 5% of the true number of counts.

### Evaluation of Data and Results

Using the new chamber, only very few tracks due to neutron background were present. Since the tracks due to neutrons could be easily discriminated against, no background run was made. The exposed plates were examined with a high power oil immersion microscope, and were scanned in swaths perpendicular to the direction of the tracks. The length, depth and azimuthal angle of all proton tracks starting at the surface of the emulsion and going in the proper direction were recorded. The swaths of the forward and backward plates were divided into three corresponding groups. For each group of swaths, the average energy was determined. Then, the frequency distribution of track lengths was plotted, but it included only tracks with azimuthal angles less than  $10^\circ$ , and whose depths were consistent with the geometry. In addition, protons whose energies differed from the average by more than 250 kev were discarded.

With the knowledge of the average proton energy in a group of swaths, the proton energy just prior to the second scattering was calculated by correcting first for the energy loss due to the scattering (the geometry permitted a range of angles of about  $13^\circ$ ) and then for the energy loss in the helium. This result agreed within 1% with the result obtained by actual measurement at the second scattering volume.

Since angle and energy spread at the first scattering are small the polarization of the protons entering the second scattering volume is well defined. Hence, for comparison with theory, this polarization  $P_1$  was calculated for each group of swaths by rewriting formula (1)

$$P_1 = \frac{1}{P_2} \frac{1-R}{1+R}.$$

The values of  $P_2$  shown in column 6 of table 1, are the result of weighted averages of the calculated values of the polarization over the angular



Table 1. Polarization  $P_1$  of protons scattered from helium at  $55^\circ$  (c.m.) and at an energy of 5.32 Mev (lab) and parameters used for its calculation

1	2	3	4	5	6	7
No. of tracks on forward plate	No. of tracks on backward plate	R (forward to backward ratio)	Average energy at the second scattering (Mev Lab)	Range of angles (c.m.) at the second scattering	$P_2$ (polarization due to second scattering)	$P_1$ (polarization after first scattering)
RUN I						
91	70	1.30	$2.89 \pm 0.05$	$74.0^\circ - 87.0^\circ$	$-0.27 \pm 0.02$	$+0.49 \pm 0.31$
87	62	1.40	$2.89 \pm 0.05$	$79.0^\circ - 92.0^\circ$	$-0.35 \pm 0.02$	$+0.47 \pm 0.24$
83	57	1.45	$2.89 \pm 0.05$	$83.5^\circ - 95.0^\circ$	$-0.43 \pm 0.02$	$+0.42 \pm 0.21$
RUN II						
218	144	1.51	$2.55 \pm 0.05$	$73.0^\circ - 87.5^\circ$	$-0.47 \pm 0.02$	$+0.43 \pm 0.12$
170	114	1.49	$2.55 \pm 0.05$	$77.5^\circ - 90.5^\circ$	$-0.54 \pm 0.02$	$+0.36 \pm 0.11$
181	113	1.60	$2.55 \pm 0.05$	$82.0^\circ - 94.5^\circ$	$-0.60 \pm 0.02$	$+0.39 \pm 0.11$

ranges shown in column 5. The weighting factors depend both on geometry and cross section considerations\*. The uncertainty of  $\pm 50$  kev in the average energy at second scattering causes the uncertainty of  $\pm 0.02$  given for the values of  $P_2$ . Errors in  $P_2$  due to the uncertainties of the phase shifts in the polarization calculation were not considered. In the table, columns 1 and 2 give the number of tracks in corresponding groups of swaths on the forward and backward plates for the two runs. The values of  $P_1$  obtained from the different groups of swaths are given in column 7.

In the first run, a total of 261 tracks was found on the forward plate and 189 on the backward plate, and in the second run, 569 on the forward plate and 368 on the backward plate. The rms statistical error for the first run was  $\pm 0.13$  and  $\pm 0.05$  for the second run. The polarization  $P_1$  derived from the first run is 0.45 with a weighted error of 0.14; from the second run,  $0.39 \pm 0.06$ . Since the energies for both runs were practically identical (5.31 Mev and 5.33 Mev) one can combine the results of both runs. The weighted combined result for  $P_1$  is therefore  $0.40 \pm 0.05$ . The value of  $P_1$  calculated from the phase shifts and neglecting the small effect of the  $D$ -waves is  $0.39 \pm 0.04$ , which is in good agreement with the results of this experiment.

In the preliminary experiment, geometry corrections were important, but because of the poor statistics, a careful analysis was not made. After

\* For the evaluation of  $P_2$  it has been assumed that the intensity, polarization, and energy of the protons were uniform across the second scattering volume. Considering these non-uniformities  $P_2$  should be changed about 1%. However, since the protons have to pass through a cellophane foil and through 4 atmospheres of helium along a path of 25 cm., the protons suffer multiple scattering and approach a uniform distribution at the second scattering. Therefore, this correction in the evaluation of  $P_2$  was not applied.



subtracting the background, 158 tracks in the forward plate and 88 in the backward plate remained. The theoretical backward to forward ratio of the ideal geometry was 0.56 in comparison with 0.44 determined from the experiment. Correcting for the finite geometry brings the theoretical and experimental values into agreement within statistics.

### Conclusions

The results of the double scattering experiments agree with the theoretical evaluations of the polarization from the phase shift data and therefore confirm the position and large splitting of the  $P_{1/2}$  and  $P_{3/2}$  levels of  $\text{Li}^5$ . Also the large reduced width of about  $100 \times 10^{-13}$  Mev-cm. of the  $P_{1/2}$  state is confirmed if one assumes the validity of the single level dispersion formalism. This large width is difficult to understand, since it is about 10 times as large as the value given by the sum rule limit of the single particle width.

This fact probably shows that since there are no sharp resonances, the  $P_{1/2}$  and  $P_{3/2}$  states are perhaps better treated in terms of a potential interaction between the proton and the tightly bound alpha-particle core and an additional spin orbit interaction [10]. An analysis in terms of this one body potential with a central spin orbit coupling force favors a GAUSSIAN potential well over square or exponential shapes. However, before concluding that a central spin orbit force is really necessary, more detailed consideration needs to be given to the effect of the tensor force in producing the  $p$ -wave phase shift [5].

The behaviour of the  $D_{5/2}$  and  $D_{3/2}$  waves can be investigated by performing a similar experiment with a higher proton energy.

We are grateful to J. CARROLL and J. CODDINGTON for aid in plate scanning and helpful calculations and to W. HOLTON for aid in the design of the apparatus.

### References

- [1] AJZENBERG, F., and T. LAURITSEN: *Rev. Mod. Phys.* **27**, 77 (1955). —
- [2] ARON, W. A., B. C. HOFFMAN and F. C. WILLIAMS: *Collection of Range vs. Energy Curves for Heavy Particles*. University of California Radiation Laboratory Report No. 121 (revised 1948). — [3] CRITCHFIELD, C. L., and D. C. DODDER: *Phys. Rev.* **76**, 602 (1949). — [4] DODDER, D. C., and J. L. GAMMEL: *Phys. Rev.* **88**, 520 (1952). — [5] FEINGOLD, A. M.: *Phys. Rev.* to be published. — [6] HEUSINKVELD, M., and G. FREIER: *Phys. Rev.* **85**, 80 (1952). — [7] NILSON, R.: Thesis. Graduate College of the University of Illinois. 1955 (unpublished). — [8] PUTNAM, T. M., J. E. BROLLEY, jr. and LOUIS ROSEN: *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **1956**, No. 1, 9. — [9] ROTBLAT, J.: *Nature, Lond.* **167**, 550 (1951). — [10] SACK, S., L. C. BIEDENHARN and G. BREIT: *Phys. Rev.* **93**, 321 (1954).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Würzburg

## Energieverteilung im Spektrum der Röntgen-Bremsstrahlung dünner Antikathoden in Abhängigkeit von der Ordnungszahl. II

Von

H. AMREHN

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 23. Dezember 1955)

Mit einem Proportionalzählrohr wurde unter  $90^\circ$  zum Elektronenstrahl die Energieverteilung der Röntgenbremsstrahlung dünner Antikathoden der Elemente C, Al, Ni, Ag und Au bei den Spannungen  $U$  von 25 und 34 kV auf ihre Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$  untersucht. Die gemessenen absoluten Intensitätswerte wurden mit den Ergebnissen der Theorie von SOMMERFELD verglichen. — Ergebnisse: In dem Frequenzbereich von  $\nu_0$  bis  $0,4\nu_0$  ( $\nu_0$  = Grenzfrequenz) können alle gemessenen Spektralkurven näherungsweise durch den einfachen Ansatz  $i_\nu = \text{const}$  dargestellt werden. Für Ni, Ag und Au gilt diese Spektralformel sogar bis herunter an die Grenze des Meßbereiches bei  $0,2\nu_0$ . Bei C und Al steigen die Spektralkurven nach kleinen Frequenzen hin langsam an. Die gemessenen Spektralkurven verlaufen alle etwas flacher als die theoretischen.

Die gemessenen absoluten Intensitätswerte nehmen für die einzelnen Elemente mit wachsender Ordnungszahl etwas stärker zu als nach der Theorie zu erwarten wäre. Während bei Al und Ni noch eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besteht, liegen die gemessenen absoluten Intensitätswerte bei Ag und Au um durchschnittlich 10 bzw. 15 % über den Werten der Theorie.

### Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit [1], im folgenden als I bezeichnet, wurde über Messungen der Energieverteilung im Spektrum der Röntgenbremsstrahlung dünner Antikathoden mittels eines Proportionalzählrohrs berichtet. Diese Messungen wurden inzwischen mit einem verbesserten Proportionalzählrohr auf eine größere Zahl von Antikathodenmaterialien verschiedener Ordnungszahlen ausgedehnt. Hierzu wurde das Proportionalzählrohr so weiterentwickelt, daß die Messungen nach kleineren Quantenenergien hin ausgedehnt werden konnten. Außerdem wurde eine Mikrowaage konstruiert, welche eine genaue Bestimmung der Massenbelegung der verwendeten dünnen Antikathoden ermöglichte. Dadurch konnten die Intensitäten in absoluten Maßen ermittelt und mit den Aussagen der Theorie auch in dieser Hinsicht verglichen werden.

# I. Meßanordnung

Strahlenquelle und Hochspannungsanlage waren die gleichen wie sie in I beschrieben sind. An der übrigen Meßanordnung wurden einige Veränderungen vorgenommen. Diese seien nachstehend besprochen:

1. *Proportionalzählrohr.* Bei dem früher verwendeten Zählrohr war durch Anwendung von Feldelektroden der die Messungen sehr störende Endeffekt beseitigt und ein zylindrisches Meßvolumen von genau bekannter Länge geschaffen worden. Durch die Länge der Feldelektroden

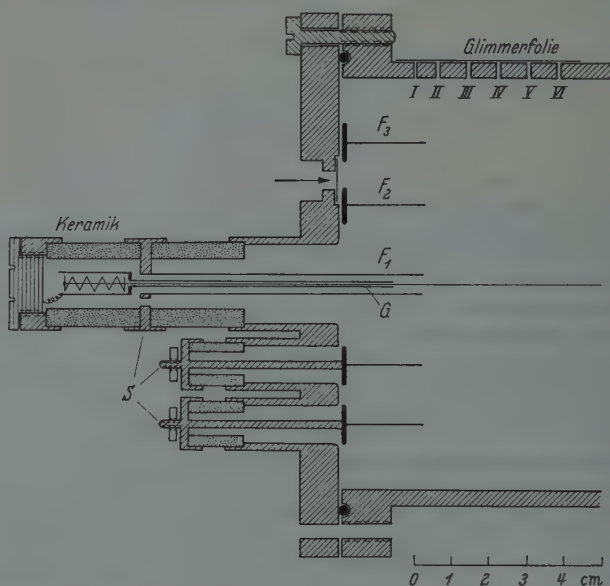


Fig. 1. Konstruktion des Proportionalzählrohres auf der Strahleneintrittsseite.  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  Feldelektroden;  $G$  Schutzelektrode;  $S$  isolierte Einführungen der Spannungen für die Feldelektroden; I bis VI Fenster um monochromatische Strahlung zur Überprüfung der Arbeitsweise der Feldelektroden radial einfallen zu lassen

bedingt, verblieb aber eine Gasstrecke von 6,1 cm Argon (Druck 720 Torr), welche die Strahlung vor ihrem Eintritt in das Meßvolumen durchsetzen mußte. In dieser Gasstrecke wurden naturgemäß die energiearmen Anteile einer Strahlung stark geschwächt. Um nun auch Quanten kleiner Energie registrieren zu können, sollte diese störende Gasstrecke verkleinert werden; dies gelang durch Anordnung von drei Feldelektroden auf der Strahleneintrittsseite des Zählrohres. Hierdurch ergab sich eine Konstruktion des Zählrohres wie sie in Fig.1 dargestellt ist. Konzentrisch um den Zähldraht sind drei Feldelektroden  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  angeordnet. Sie ragen 2,15 cm in das Zählrohr hinein. Die Elektrode  $G$ , die auf Erdpotential liege, hat zwei Aufgaben. Einmal läßt sie keine Kriechströme zwischen Zähldraht und der auf etwa  $-700$  V liegenden Elek-

trode  $F_1$  zu und zum andern verhindert sie, daß Zähldraht und Elektrode  $F_1$  ein kleines unerwünschtes Zählrohr bilden.

Die Fenster I bis VI erlauben die Überprüfung der richtigen Arbeitsweise dieser Feldelektrodenkombination.

Auf der Strahlenaustrittsseite blieb die Konstruktion des Zählrohres wie in I beschrieben.

2. *Herstellung der dünnen Antikathoden.* Die dünnen Antikathoden wurden wie früher durch Aufdampfen der gewünschten Materialien auf dünne Trägerfolien aus Kollodium hergestellt. Zur Bestimmung der Massenbelegung wurde eine kleine elektrische Mikrowaage gebaut. Die Waage befand sich im Bedampfungsgefäß und gestattete so die Wägung der Metallmengen während und nach dem Aufdampfen im Hochvakuum. Die maximale Empfindlichkeit der Waage betrug  $1 \cdot 10^{-7}$  g, der mögliche Wägefehler lag zwischen 2 und 3%. Die Metallbelegungen der zu den einzelnen Messungen verwendeten dünnen Antikathoden sind in der Tabelle 1

Tabelle 1

Element	Z	g/cm <sup>2</sup>	eff. Dicke der Trägerfolie
C	6	$22 \cdot 10^{-6}$	—
Al	13	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$\sim 500 \text{ \AA}$
Ni	28	$21,1 \cdot 10^{-6}$	$\sim 500 \text{ \AA}$
Ag	47	$17,9 \cdot 10^{-6}$	1000—2000 $\text{\AA}$
Au	79	$11,7 \cdot 10^{-6}$	1000—2000 $\text{\AA}$

zusammengefaßt. Da die Antikathoden mit dem Elektronenstrahl einen Winkel von  $30^\circ$  bildeten, errechnet sich die effektive Anzahl g Metall/cm<sup>2</sup> durch Division der angegebenen Werte mit  $\sin 30^\circ = 0,86$ .

Die Kohlenstoffolie wurde durch Verkohlen einer Kollodiumfolie bekannter Dicke im Elektronenstrahl hergestellt. Da Dichte und Kohlenstoffgehalt von Kollodium bekannt sind, konnte auf die Anzahl Kohlenstoffatome/cm<sup>2</sup> geschlossen werden, allerdings mit einer Unsicherheit von  $\pm 20\%$ .

3. *Registrierung der Impulse.* Die Registrierung der Zählrohrimpulse erfolgte wie in I beschrieben. Jedoch wurde für die Zuordnung der Quantenenergie zur gemessenen Impulshöhe hier die mit Hilfe der entsprechenden Filter ausgesonderte Cu- $K_\alpha$ -Linie (8,06 keV) und die Mo- $K_\alpha$ -Linie (17,5 keV) verwendet.

## II. Meßergebnisse

Bei den beiden Röhrenspannungen  $U$  von 25 und 34 kV wurde die spektrale Energieverteilung der Röntgenbremsstrahlung dünner Antikathoden aus C, Al, Ni, Ag und Au unter  $90^\circ$  zum Elektronenstrahl gemessen. Hier werden jedoch nur die Messungen, welche bei einer Röhrenspannung  $U$  von 34 kV ausgeführt wurden, besprochen. Die hier interessierenden Ergebnisse über die  $Z$ -Abhängigkeit der Intensitätsverteilung sind für beide Röhrenspannungen gleich. Jede der einzelnen

Meßkurven entstand aus 14 Meßreihen von je 30 sec Dauer. Die Impulszahlen lagen in der Größenordnung 3000 pro Minute. Während der kurzen Meßzeiten waren Röhrenstrom und -spannung konstant.

Nach jeder siebten Meßreihe wurden zwei Meßreihen mit je einer Strahlung bekannter Frequenz eingeschaltet. Mit Hilfe dieser beiden Eichlinien konnte die richtige Zuordnung von Impulshöhe zur Quantenenergie getroffen werden.

Zur Bestimmung des Nulleffektes des Zählrohres wurden getrennte Meßreihen von 10 min Dauer durchgeführt.

Um zur wahren spektralen Energieverteilung zu kommen, müssen die Verteilungskurven der Impulshöhen noch korrigiert werden. Und zwar wird:

von den Impulszahlen pro Impulshöhenintervall der Nulleffekt abgezogen und mit Hilfe der Eichlinien den Impulshöhen ihre Quantenenergie zugeordnet,

an den Verteilungskurven der Fehler beseitigt, welcher durch das begrenzte spektrale Auflösungsvermögen des Zählrohres entsteht. Das genaue Vorgehen bei dieser Korrektur ist schon in I beschrieben. Zu erwähnen ist nur, daß bei allen Kurven dieser Arbeit die graphische Integration angewandt wurde. Der maximal mögliche Fehler, der bei Anwendung dieses wesentlich einfacheren Verfahrens gegenüber der exakten Berechnung der Korrekturwerte auftreten kann, liegt bei 2% der jeweiligen Intensitätswerte.

An den Intensitätswerten der Verteilungskurven müssen noch die Absorptionskorrekturen berücksichtigt werden. Es sind dies:

Absorption im Glimmerfenster der Röntgenröhre ( $3,3 \text{ mg/cm}^2$ ) und im Al-Fenster des Zählrohres ( $13,5 \text{ mg/cm}^2$ ),

Absorption in 30 cm Luft und in 2,15 cm Argon (720 Torr),

Reduktion auf unendliche Zählrohlänge.

Die so erhaltenen Teilchenzahlen  $N$  müssen in Intensitätswerte  $N \cdot h\nu$  umgerechnet werden.

Um zu den absoluten Intensitäten  $i_v$  zu kommen, müssen noch Meßzeit, Röhrenstrom, Atome/cm<sup>2</sup> in der dünnen Antikathode, Eintrittsfenstergröße des Zählrohres und sein Abstand vom Brennfleck und die Auswerteintervallbreite berücksichtigt werden. Sie ergeben sich dann in den Einheiten [erg/(Elektron Atome  $\cdot \text{cm}^{-2}$  Frequenzeinheit Raumwinkel)].

1. *Relativer Verlauf der Spektralkurven.* Wie die Fig. 2, 3 und 4 zeigen, kann man die gemessenen Spektralkurven der fünf Antikathodenmaterialien näherungsweise durch den einfachen Ansatz  $i_v = \text{const}$  darstellen. Diese Spektralformel stimmt für Ni und Au genau, während bei Kohlenstoff und Al eine leichte Intensitätsabnahme und bei Ag eine



leichte Intensitätszunahme mit wachsender Frequenz festzustellen ist. Weiter sieht man, daß die gemessenen Kurven alle etwas flacher verlaufen als die aus der Theorie von SOMMERFELD [3] errechneten.

## 2. Vergleich der absoluten Intensitätswerte aus Theorie und Experiment.

Die Fig. 2 zeigt die gemessenen und die nach der SOMMERFELDSchen Theorie, in der von WIEDMANN [4] verbesserten Form, errechneten absoluten Intensitätswerte der Spektralkurven für 34 kV Röhrenspannung und die Elemente Kohlenstoff ( $Z=6$ ) und Aluminium ( $Z=13$ ).

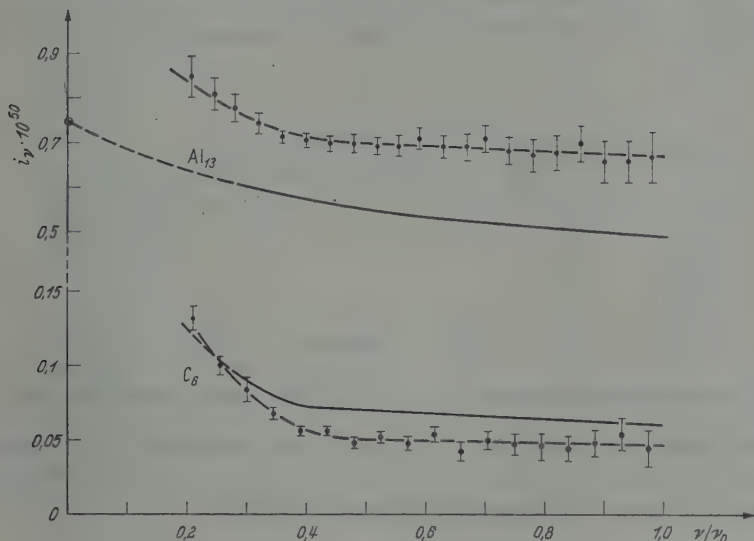


Fig. 2. Spektren der Bremsstrahlung von  $C(Z=6)$  und  $Al(Z=13)$ ;  $U=34$  kV. Ausgezogene Kurven berechnet nach SOMMERFELD-WIEDMANN, Wert bei  $\nu/\nu_0=0$  aus der Theorie von SAUTER. Ordinaten in [erg/(Elektron Atome  $\cdot$  cm $^{-3}$  Frequenzeinheit Raumwinkeleinheit)]

Als Abszisse ist das Frequenzverhältnis  $\nu/\nu_0$  ( $\nu_0$  = Grenzfrequenz), als Ordinate sind die absoluten Intensitätswerte  $i_p$  in den oben angegebenen Einheiten aufgetragen. Die Intensitätswerte der beiden ausgezogenen Kurven sind für den Frequenzbereich  $\nu_0$  bis  $\nu_0/3$  genau aus der von WIEDMANN angegebenen verbesserten SOMMERFELDSchen Spektralformel errechnet. Da die SOMMERFELDSche Theorie die Abschirmung des Kernfeldes durch die Elektronenschalen nicht berücksichtigt, ist mit der die Abschirmung berücksichtigenden SAUTERSchen Theorie [2] der Intensitätswert für  $\nu/\nu_0=0$  errechnet und dieser Wert durch eine gestrichelte Linie mit der Spektralkurve nach SOMMERFELD-WIEDMANN verbunden worden. Die Verwendung der Intensitätswerte nach SOMMERFELD-WIEDMANN für Frequenzen größer als  $\nu_0/3$  ist berechtigt, da nach größeren Frequenzen hin die Abschirmung keine merkliche Intensitätsänderung hervorrufen dürfte.

Bei Kohlenstoff sieht man, daß die gemessenen Intensitäten — als Punkte mit den Schwankungswerten aus der Quadratwurzel der Teilchenzahl eingezeichnet — wesentlich kleiner sind als die errechneten.

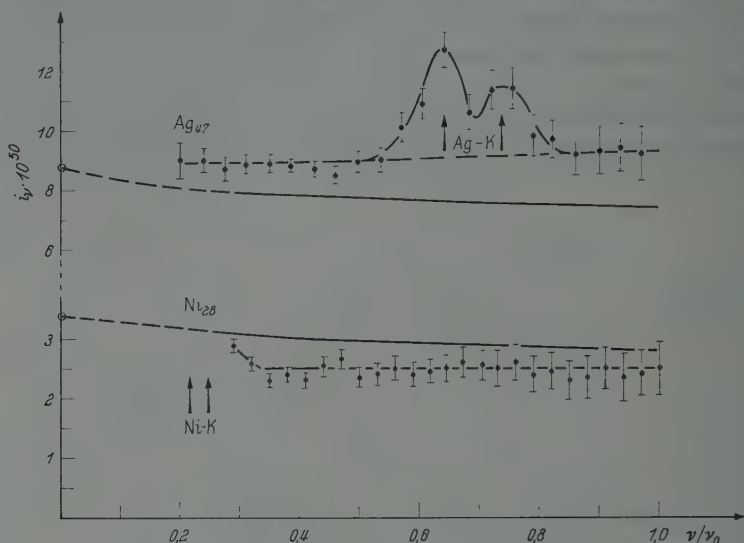


Fig. 3. Spektren der Bremsstrahlung von Ni ( $Z=28$ ) und Ag ( $Z=47$ ). Ordinaten in den Einheiten der Fig. 2

Jedoch liegt die theoretische Kurve gerade noch innerhalb der größeren Fehlerbreite der Absolutwerte, die durch die Unsicherheit der Bestimmung der Anzahl Kohlenstoffatome/cm<sup>2</sup> bedingt ist.

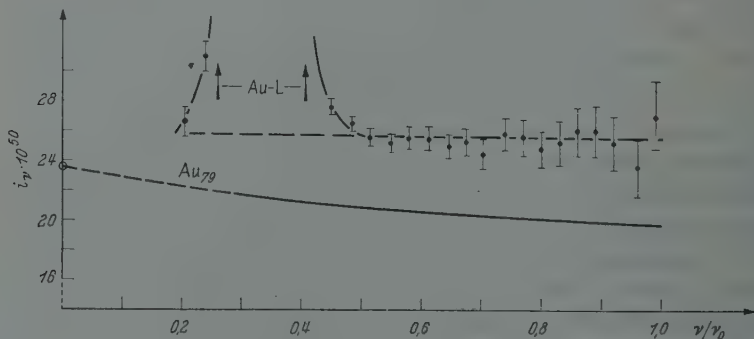


Fig. 4. Spektrum der Bremsstrahlung von Au ( $Z=79$ ). Ordinaten in den Einheiten der Fig. 2

Bei Aluminium liegen die gemessenen Werte rund 30% über den aus der Theorie errechneten. Daß die gemessenen Werte hier zu groß sind, ist verständlich, da die Trägerfolie und auch der im Aluminiumoxyd vorhandene Sauerstoff einen Strahlungsanteil liefert. Man kann die Größe dieses Strahlungsanteiles abschätzen und findet einen Wert von

etwa 30% der gemessenen Intensitäten. Berücksichtigt man dies, d.h. zieht man die 30% von den gemessenen Werten ab, dann stimmen beide Kurven in ihren absoluten Intensitätswerten etwa überein.

Die Fig. 3 und 4 zeigen das Ergebnis des Vergleiches von Theorie und Experiment für die Metalle Nickel ( $Z=28$ ), Silber ( $Z=47$ ) und Gold ( $Z=79$ ). Für diese drei Metalle sind keine Komplikationen wie bei Aluminium zu erwarten. Einmal oxydieren sie nicht so leicht und

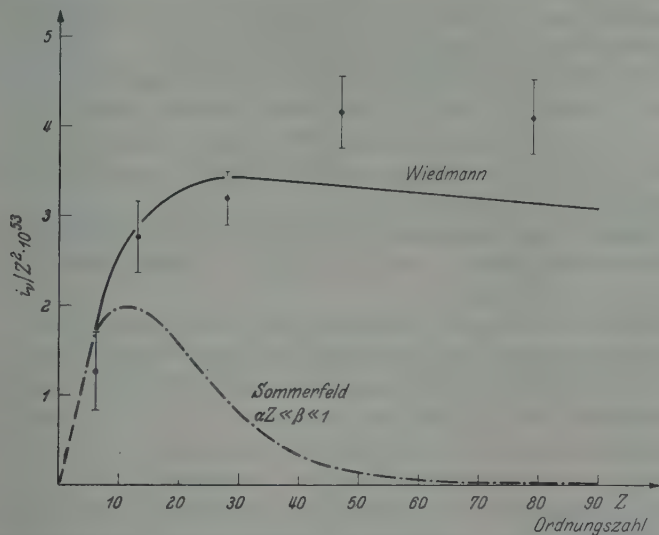


Fig. 5. Abhängigkeit der Intensitätsverteilung an der kurzwelligen Grenze von der Ordnungszahl. Ordinaten in den Einheiten der Fig. 2

zum anderen ist ihre Ordnungszahl schon so hoch, daß der Strahlungsanteil ihrer Trägerfolie aus Kollodium vernachlässigt werden kann. Bei Nickel herrscht, wie man aus der Fig. 3 ersehen kann, sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Bei Silber und Gold sind die gemessenen Intensitäten größer als die errechneten. Selbst wenn man den maximalen Meßfehler von 5% in Rechnung setzt, sind die Meßwerte noch zu groß.

Bei Silber ist noch die schwache Silber-K-Strahlung und bei Gold die L-Strahlung zu erkennen.

3. Absolute Intensitätswerte an der kurzwelligen Grenze. In Fig. 5 sind die gemessenen Intensitätswerte an der kurzwelligen Grenze der Spektren im Vergleich mit den errechneten dargestellt. Als Abszisse ist die Ordnungszahl, als Ordinate die absolute Intensität  $i_v/Z^2$ , in den obigen Einheiten, aufgetragen. Für die Wahl dieses Ordinatenmaßstabes sprach, daß nach früheren Betrachtungen die Intensitäten der Röntgenbremsstrahlung dünner Antikathoden proportional  $Z^2$  zunehmen sollten,

also für die kurzwellige Grenze  $i_p/Z^2 = \text{const}$  sein sollte. Wie Fig. 5 jedoch zeigt, ist dies nicht der Fall.

Als strichpunktierte Kurve ist die Abhängigkeit der Intensitätsverteilung der Röntgenbremsstrahlung von der Ordnungszahl an der kurzwelligen Grenze der Spektren (Röhrenspannung 34 kV), berechnet nach der SOMMERFELDSchen Theorie, aufgetragen. SOMMERFELD hat in seiner Theorie das Matrixelement, das die Ausstrahlung ergibt, nur näherungsweise ausgewertet. Er hat die in ihm vorkommende hypergeometrische Funktion durch das erste Glied nach  $n = \alpha Z/\beta$  ( $\beta = v/c$ ) entwickelten Potenzreihe ersetzt. Dies ist zulässig, wenn man  $n \ll 1$  setzt. Kleines  $n$  bedeutet aber harte Strahlung nämlich  $\beta \gg \alpha Z$ . Andererseits muß  $\beta \ll 1$  sein — SOMMERFELD rechnet nichtrelativistisch; damit kommt man aber auf die nur bei leichten Atomen zu befriedigende Doppelbedingung  $\alpha Z \ll \beta \ll 1$ .

Bei unserer Röhrenspannung von 34 kV ergibt die Theorie also nur für Ordnungszahlen kleiner etwa 10 richtige Intensitätswerte, wie auch aus Fig. 5 zu ersehen ist.

Da aber bei den meisten Experimenten die Bedingung  $n \ll 1$  nicht befriedigt werden kann, hat WIEDMANN mit erheblichem rechnerischen Aufwand bis zu 20 Glieder der hypergeometrischen Reihe berücksichtigt. Seine Ergebnisse sind als ausgezogene Kurve in Fig. 5 eingezeichnet.

Die Punkte sind die Intensitätswerte der gemessenen Kurven an der kurzwelligen Grenze der Spektren der Elemente C, Al, Ni, Ag und Au. Die Balken sind die maximalen Meßfehler, die sich aus der statistischen Schwankung des ersten Meßpunktes an der kurzwelligen Grenze jedes der einzelnen Spektren einschließlich Unsicherheit des Foliengewichtes und Ablesefehler bei Röhrenstrom und -spannung zusammensetzen. Bei Aluminium sind schon die besprochenen 30% der Intensität abgezogen worden, und der mögliche Fehler ihrer Abschätzung zusätzlich zu den anderen im Fehlerbalken eingetragen.

Die Fig. 5 zeigt, daß bei kleinen Ordnungszahlen, also bei C, Al und Ni, Experiment und Theorie sehr gut übereinstimmen. Für Ag und Au, also Elementen mit hohem  $Z$ , liegen die gemessenen Intensitäten noch über den nach SOMMERFELD-WIEDMANN errechneten. Auch diese Kurve stellt jedoch nur eine, allerdings wesentlich bessere, Näherung des SOMMERFELDSchen Ansatzes dar. Sie ergibt bei großem  $Z$  etwa 150mal höhere Intensitäten als die einfache Näherung nach SOMMERFELD. Im Vergleich dazu ist der verbleibende Unterschied gering, man kann also annehmen, daß die Intensitätswerte einer exakten Lösung des SOMMERFELDSchen Ansatzes noch näher an die Meßpunkte herankommen oder eventuell mit ihnen zusammenfallen.

Diese Aussagen über den Intensitätsverlauf an der kurzwelligen Grenze der Spektren in der Abhängigkeit von der Ordnungszahl der

Antikathoden gilt, wie man sofort aus den Fig. 2, 3 und 4 ersieht, auch für jeden anderen Wert von  $\nu/\nu_0$ .

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Experiment die Aussagen der SOMMERFELDSchen Theorie über die Abhängigkeit der Intensitätsverteilung von der Ordnungszahl der strahlenden Elemente hervorragend gut bestätigt hat.

Herrn Professor Dr. H. KULENKAMPFF danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für zahlreiche fördernde Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich, daß sie durch Gewährung eines Stipendiums die Durchführung der vorliegenden Untersuchungen ermöglicht hat.

### Literatur

[1] AMREHN, H., u. H. KULENKAMPFF: Z. Physik **140**, 452 (1955). — [2] SAUTER, F.: Ann. Physik **18**, 486 (1933); **20**, 404 (1934). — [3] SOMMERFELD, A.: Ann. Physik **11**, 257 (1931). — [4] WIEDMANN, L., and P. KIRKPATRICK: Phys. Rev. **67**, 321 (1945).



Aus dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen

## Zum Temperatureinfluß auf die Elektronenbeugung in Reflexion und Durchstrahlung

Von

CHR. MENZEL-KOPP und E. MENZEL

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 13. Januar 1956)

Mit Hilfe der Elektronenbeugung wird der Temperaturgang der Gitterschwingungen bei Kupfer und Silber untersucht. Interferenzen, die durch Reflexion an massiven Kristall entstehen, geben Auskunft über die Verhältnisse in einer dünnen Oberflächenschicht. Wie sich zeigte, wachsen hier die Amplituden der Wärmeschwingung mit steigender Temperatur rascher als im Kristallinneren. Auf die Verhältnisse im Kristall wird aus der Beugung bei Durchstrahlung von Aufdampfschichten geschlossen. Auch hier zeigt sich, wenngleich schwächer, der Einfluß nichtlinearer Bindungskräfte. Dieser Einfluß läßt sich kennzeichnen mit einer Grenztemperatur  $T_0$ , bei der die Wärmeamplitude formal über alle Grenzen wächst, sie ist durch Extrapolation bestimmbar.  $T_0$  kann in Beziehung gesetzt werden zur Theorie von MIE-GRÜNEISEN. Es wird der Vergleich mit vereinzelt analogen Röntgenbeobachtungen gezogen

### 1. Einführung

In einer kürzlich erschienenen Arbeit [10] wurde über Elektroneninterferenzen berichtet, die durch Reflexion an Kupferkristallen von verschiedener Temperatur entstanden waren. Bei wachsender Temperatur verlieren die mit dem Primärstrahl kohärenten LAUE-Punkte an Intensität, sie verschwinden schließlich im Untergrund des Beugungsdiagramms. Die Reflexe mit großen Ablenkswinkeln  $\vartheta$  werden zuerst von dieser Erscheinung betroffen. Mit photographischen und visuellen Methoden wurden die größten Winkel  $\vartheta_g$  beobachtet, unter denen bei der jeweiligen Versuchstemperatur Reflexe noch gerade sichtbar waren. Aus dem Temperaturgang von  $\vartheta_g$  wurde auf die Temperaturabhängigkeit der thermischen Schwingungen von Bausteinen an der Oberfläche der Kristalle geschlossen. Ein Vergleich mit der DEBYESchen Theorie der Temperaturabhängigkeit von Röntgeninterferenzen zeigte, daß die Schwingungsamplituden an der Kristalloberfläche mit der Temperatur stärker wachsen, als aus einer rein elastischen Bindung der Atome erwartet werden kann. Ein Durchstrahlungsversuch an einer pseudo-einkristallinen Gold-Aufdampfschicht legte nahe, im Kristallinneren auch bei höheren Temperaturen noch ausschließlich elastische Bindungskräfte zu vermuten.

Nun soll über weitere Versuche in Reflexion und Durchstrahlung berichtet werden, bei denen Silber verwendet wurde.

## 2. Experimentelle Verfahren

Silberkristalle mit reiner Oberfläche wurden wie die früher verwendeten Kupferkristalle auf strombeheizten Wolframbändern hergestellt [9]. Sie entstanden wieder unmittelbar in der Beugungsapparatur und erwiesen mit ihren kontrastreichen und scharfen KIKUCHI-Diagrammen eine für Elektroneninterferenzen erforderliche gute Qualität. Die Temperatur der Kristalle wurde mit NiCr/Ni-Thermoelementen gemessen, die ohne weiteren Schutz in eine 0,6 mm-Bohrung eingesetzt wurden. Am Ende einer Versuchsreihe konnte durch Aufschmelzen des Kristalls die Eichung des Thermoelements nachgeprüft werden.

Für die Durchstrahlungsversuche wurden Kupfer- und Silberschichten verwendet, die durch Aufdampfen auf erwärmtes Steinsalz entstanden waren. Sie wurden nach Ablösen in Wasser auf eine Lochblende aus Molybdänblech gebracht. Diese Blende trug auch das Thermoelement. Sie wurde für den Beugungsversuch in ein Quarzrohr von 24 mm Länge und 12 mm Durchmesser gesetzt. Dieses Quarzrohr trug außen eine Heizwicklung aus Molybdänband. Ein Molybdänblech um die ganze Anordnung verhinderte eine störende Wärmestrahlung nach außen. Der Aufbau dieses Ofens ausschließlich aus Quarz und Molybdän, garantierte gute Vakuumeigenschaften. Die freitragenden Kupferschichten ertrugen, ohne zu zerreißen, eine Temperatur von 400° C. Die Silberschichten waren beständiger, an ihnen konnte die Beugung bis 780° C beobachtet werden.

Die direkte Heizung der Proben für den Reflexionsversuch und die indirekte für Durchstrahlung erfolgte nach dem schon geschilderten Prinzip der mit 50 Hz alternierenden Heiz- und Beobachtungsperioden. So kann auf einfache Weise verhindert werden, daß das Magnetfeld des Heizstroms die Elektronenbeugung stört.

Für die Elektronen wurde eine Beschleunigungsspannung von etwa 60 kV verwendet. Die Kamera hatte eine Länge von etwa 13 cm, die Aufnahmen erfolgten auf unperforiertem Kleinbildfilm in einem Bildformat von  $3,5 \times 5$  cm. Der Filmvorrat für 20 Aufnahmen war in einer Spiralentrommel untergebracht. In dieser Halterung konnte der Film im Vakuum auf seiner ganzen Länge schon vor Beginn der Versuchsserie seine flüchtigen Bestandteile abgeben. So wurde verhindert, daß beim Filmtransport zwischen zwei Aufnahmen der frisch freigelegte Bereich Gase abgab, die das erwärmte Präparat hätten schädigen können.

## 3. Ergebnisse

In Reflexions- und Transmissionsversuchen wurden die Grenzwinkel der verschwindenden LAUE-Punkte in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Fig. 1 zeigt zwei typische Meßreihen für Silber in Reflexion

(visuelle Methode) und Transmission (photographische Methode). Nach einem in [10] mitgeteilten Verfahren kann aus solchen Daten auf den Temperaturverlauf des mittleren Quadrats der thermischen Gitteramplitude ( $\overline{U}^2$ ) geschlossen werden. Für Zahlenangaben ist dabei nur ein Wert von  $\overline{U}^2$ , etwa der bei Zimmertemperatur, als bekannt vorauszusetzen. Wir haben hier Werte eingesetzt, die aus der Beziehung

$$\overline{U}^2 = \frac{3 h^2 \cdot T}{4 \pi^2 k M \Theta^2} \quad (\text{gültig für } T > \Theta \text{ mit einem Fehler kleiner als 3 \%}) \quad (1)$$

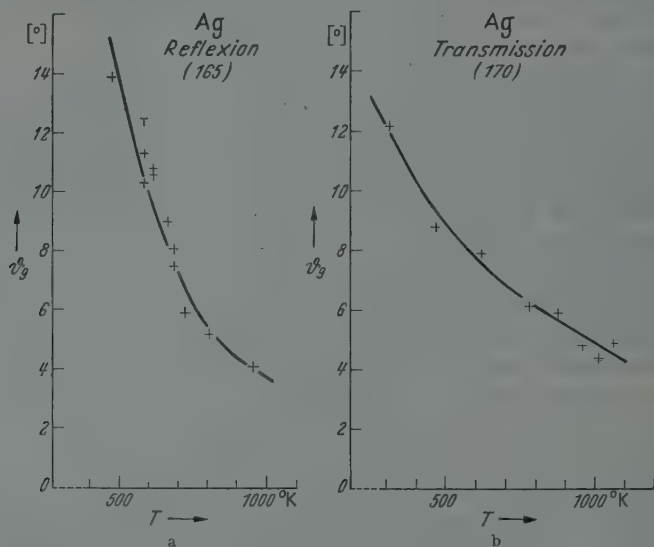


Fig. 1 a u. b. Grenzwinkel der LAUE-Punkte für verschiedene Temperaturen an Silber

genommen wurden. Hierin bedeuten  $h$ ,  $k$ ,  $M$ ,  $\Theta$  und  $T$  die PLANCKSche Konstante, die BOLTZMANN-Konstante, die Masse eines Atoms des verwendeten monoatomaren Kristalls, die DEBYE-Temperatur des Materials und die absolute Temperatur. Gl. (1) ist besser begründet als die in [10] verwendete analoge Beziehung. Sie unterscheidet sich von dieser um den Faktor  $3/2$ . Neben  $\overline{U}^2$  nach Gl. (1) findet man in der Literatur auch Zahlenangaben von  $\overline{u}^2 = 3 \overline{U}^2$  [7].

In Fig. 2a sind die bisherigen Versuchsergebnisse an Kupfer zusammengefaßt. Die gestrichelte Gerade gibt die Gl. (1) wieder. Alle experimentellen Ergebnisse für Transmission und Reflexion liegen innerhalb der schraffierten Bereiche. Wegen der Instabilität der freitragenden Kupferhäute über  $700^\circ \text{K}$  waren Transmissionsversuche nur bis zu dieser Temperatur möglich. Die punktierten Bereiche extrapolieren die schraffierten bis zum Schmelzpunkt. Die durchgezeichneten Kurven geben den gemittelten Temperaturverlauf von  $\overline{U}^2$ . Die Reflexionsversuche an

Kupfer streuen noch erheblich, der Grund dafür ist wohl in den für Kupfer nicht voll befriedigenden Vakuumbedingungen (einige  $10^{-4}$  Torr) zu suchen.

Fig. 2b zeigt die entsprechenden Ergebnisse für Silber. Die Reflexionsversuche, auf die besonderer Wert gelegt wurde, waren gut reproduzierbar; die Transmissionsversuche streuen stärker.

Drei Durchstrahlungsversuche an Gold streuten besonders stark, der erste dieser Versuche wurde in [10] genannt.

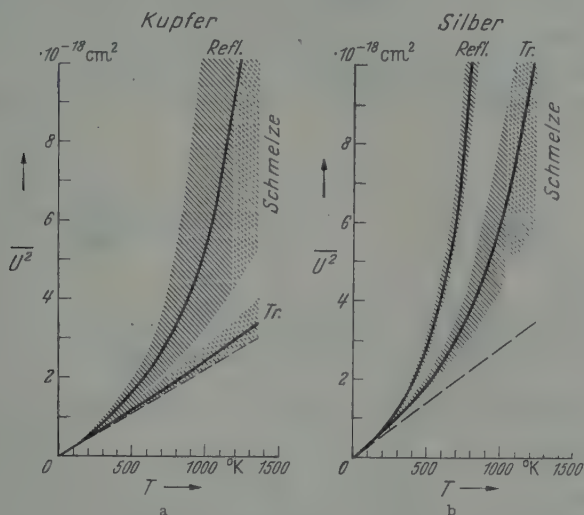


Fig. 2a u. b. Wärmeschwingung als Funktion der Temperatur ermittelt aus Elektroneninterferenzen

In allen Fällen zeigte sich bei höheren Temperaturen eine Abweichung von der nach Gl. (4) gezeichneten Geraden zu größeren Schwingungswerten hin. Das bedeutet, daß die Kräfte zwischen den Gitterbausteinen mit größeren Auslenkungen weniger als linear anwachsen. Schon im Hinblick auf die thermische Ausdehnung erwartet man ein solches Verhalten. Die Abweichung vom linearen Kraftgesetz, die Nichtlinearität der Bindung, macht sich im Reflexionsversuch, der von den Verhältnissen an der Kristalloberfläche diktiert ist, stärker bemerkbar als im Durchstrahlungsversuch. Der Durchstrahlungsversuch gibt bevorzugt über das Kristallinnere Auskunft.

Aus der oben gegebenen Darstellung der Versuchsergebnisse läßt sich nur schwer ein funktionaler Zusammenhang zwischen  $\bar{U}^2$  und  $T$  entnehmen. Deshalb wurde für die Einzelversuche eine andere Darstellung gewählt. Wie in [10] ausgeführt wurde, kann aus der DEBYESchen Theorie eine Beziehung zwischen  $\bar{U}^2$  und dem Grenzwinkel  $\vartheta_g$  abgeleitet werden:

$$\bar{U}^2 \cdot \sin^2 \vartheta_g / 2 = \text{const} \quad (2)$$

gilt näherungsweise ohne eine spezielle Annahme über den Temperaturverlauf von  $\bar{U}^2$ . Solange man eine elastische Bindung voraussetzt, ist Gl. (1) anwendbar. Dann gilt also

$$T \cdot \sin^2 \vartheta_g / 2 = \text{const.} \quad (3)$$

Bei Mitwirken anderer Bindungskräfte wird eine andere Beziehung wirksam, etwa

$$T \cdot \sin^2 \vartheta_g / 2 = f(T). \quad (4)$$

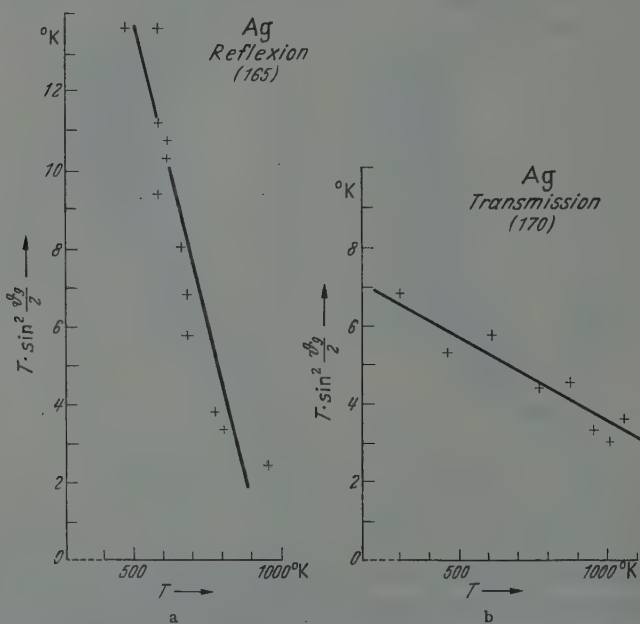


Fig. 3 a u. b.  $T \cdot \sin^2 \vartheta_g / 2 = f(T)$

In Fig. 3 a und b sind die in Fig. 1 benutzten Versuchsserien an Silber entsprechend dargestellt. Die experimentellen Befunde deuten auf eine lineare Funktion  $f(T)$ , sie lassen sich wiedergeben durch die Beziehung

$$T \cdot \sin^2 \vartheta_g / 2 = A \left( 1 - \frac{T}{T_0} \right). \quad (5)$$

Die Grenztemperatur  $T_0$  ist durch Extrapolation der Geraden als Abschnitt auf der  $T$ -Achse zu entnehmen. Der Faktor  $A$  ist hier uninteressant; er wird im wesentlichen bestimmt durch die Kontrastschwelle, mit der man die Sichtbarkeit der LAUE-Punkte beurteilt, und durch die Untergrundintensität, die beim Durchstrahlungsversuch mit der Dicke des Präparats wächst.



Wenn man aus Gl. (2) und (5)  $\vartheta_g$  eliminiert, erhält man für den experimentell gefundenen Temperaturverlauf von  $\overline{U}^2$  die Beziehung

$$\overline{U}^2 = B \cdot \frac{T}{1 - \frac{T}{T_0}}. \quad (6)$$

Sie geht für  $T_0 \gg T$  in die Gl. (1) über. Der Faktor  $B$  wird ermittelt durch den Vergleich von Gl. (1) mit Gl. (6), etwa für Zimmertemperatur.

Die ermittelten Werte für  $T_0$  liegen zwischen  $\infty$  und  $900^\circ \text{K}$ . Ein kleiner Wert bedeutet starkes Abweichen vom elastischen Verhalten schon bei tiefer Temperatur; bei der Temperatur  $T_0$  wächst die Schwingungsamplitude formal über alle Grenzen. Fig. 4 stellt die reziproken



Fig. 4. Darstellung der reziproken  $T_0$ -Werte, ermittelt durch Elektronenbeugung

Werte von  $T_0$  für alle bisherigen Beobachtungsreihen dar. Die schraffierten Zeichen deuten auf eine Verwendung der photographischen Methode hin, die anderen Werte sind mit dem visuellen Verfahren gewonnen [10]. Bei streng elastischer Bindung sollten alle Versuchspunkte den Ordinatenwert Null zeigen. Dies trifft, wie die Figur zeigt, etwa für die Kupfer-Durchstrahlungsversuche zu. Die Ag-Transmissionsversuche sind vielleicht für das Kristallinnere nicht als typisch zu bewerten: Man weiß aus Beobachtungen mit dem Elektronenmikroskop, daß dünne Silberschichten leicht zu einem Netzwerk zusammenfließen. Die Elektronenbeugung bei der Durchstrahlung solcher Strukturen könnte bevorzugt durch Reflexion an der Oberfläche der Netzelemente zustande kommen. Reflexions- und Durchstrahlungsversuche an Kupfer liefern für  $1/T_0$  Werte von  $5,9 \cdot 10^{-4}$  und  $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ 1/}^\circ\text{K}$ . Die entsprechenden Werte für Silber sind  $10,2 \cdot 10^{-4}$  und  $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ 1/}^\circ\text{K}$ .

#### 4. Analoge Erscheinungen bei Röntgenbeugung

Der Temperatureinfluß auf die Röntgenbeugung wurde bisher hauptsächlich für Bereiche unterhalb  $400^\circ \text{K}$  untersucht. Das Interesse richtete sich auf die Bestätigung der DEBYE-WALLERSchen Theorie und dabei besonders auf die diffusen Reflexe und die Ermittlung der elastischen

Konstanten; bei sehr tiefen Versuchstemperaturen kann auf die Nullpunktsenergie der thermischen Schwingungen geschlossen werden. Nur in wenigen Fällen wurde mit ausreichender Technik bei höheren Temperaturen gearbeitet. In allen diesen Arbeiten bestätigte sich die Abhängigkeit des DEBYE-Faktors von dem Quotienten  $\frac{\sin^2 \vartheta/2}{\lambda^2}$  (vgl. [10],

Gl. (2)). Der Gang der reflektierten Intensitäten zeigte indes bei hohen Temperaturen Abweichungen von der DEBYESchen Theorie in dem gleichen Sinne, wie sie oben für die Elektronenbeugung geschildert worden sind.

JAMES [3] führte an NaCl-Kristallen Messungen bis 913° K durch; JAMES und BRINDLEY [2] untersuchten KCl bis 936° K, ihre Ergebnisse sind auch in [4] und [5] reproduziert. ZENER und BILINSKY [14] gaben eine Modifizierung der DEBYE-WALLERSchen Theorie, die auch den höheren Temperaturen gerecht wird: Die DEBYESche Temperatur, die bei der Theorie der spezifischen Wärmen für konstantes Volumen eingeführt worden war, muß bei Vorhandensein von thermischer Ausdehnung selbst eine Funktion der Temperatur werden. Diese Funktion  $\Theta(T)$  kann aus dem Temperaturgang gemessener spezifischer Wärmen ermittelt werden; es ergibt sich

$$\Theta_T = \Theta_0 \cdot \exp - \frac{c_p - c_v}{T \cdot c_p \cdot c_v} \int_0^T c_p dT. \quad (7)$$

Der Quotient vor dem Integral ist erfahrungsgemäß über einen großen Temperaturbereich konstant, er kann etwa für Zimmertemperatur errechnet werden. ZENER und BILINSKY verwendeten  $\Theta(T)$  in den Formeln der DEBYE-WALLERSchen Theorie an Stelle des konstanten  $\Theta$ ; sie konnten auf diese Weise die Versuche von JAMES u. a. befriedigend wiedergeben.

OWEN und WILLIAMS [11] untersuchten die Röntgenbeugung an polykristallinem Gold, Kupfer und Aluminium bis 900° K. Auch sie änderten für die Darstellung ihrer Ergebnisse die DEBYE-WALLERSche Theorie ab, indem sie ein mit der Temperatur veränderliches  $\Theta$  einführten. Ein Temperaturgang von  $\Theta$  läßt sich über die MIE-GRÜNEISENSche Beziehung angeben; wenn man in diese Beziehung die Schwingungsenergie in der DEBYESchen Form einführt, kann geschrieben werden:

$$\frac{d\Theta}{dV} = -\gamma \frac{\Theta}{V} \quad (\text{vgl. [1], [6]})$$

hierin bedeutet  $V$  das Molvolumen und  $\gamma$  die GRÜNEISENSche Konstante. Die Integration liefert  $\Theta = \text{const } V^{-\gamma}$ . Die Temperaturabhängigkeit von  $V$  wird durch die thermische Ausdehnung beschrieben;  $\alpha$  sei der lineare Ausdehnungskoeffizient. Damit wird näherungsweise

$$\Theta_T = \Theta_1 \cdot [1 - 3\alpha\gamma(T - T_1)] \quad (8)$$

$\gamma$  ist aus makroskopischen Konstanten für verschiedene Materialien zu berechnen [6]. OWEN und WILLIAMS konnten ihre Versuchsergebnisse in der skizzierten Weise befriedigend beschreiben.

Eine allgemeinere Theorie des Einflusses hoher Temperaturen auf die Röntgenbeugung wurde von WALLER [13] in Angriff genommen, sie führte aber nicht zu quantitativen Voraussagen [14].

## 5. Gitterschwingungen und GRÜNEISENSche Theorie

Der Temperatureingang von  $\Theta$  nach Gl. (7) geht in den entsprechenden Ausdruck nach Gl. (8) über, wenn man die Gültigkeit der GRÜNEISENSchen Beziehung voraussetzt:

$$\frac{3\alpha \cdot V}{c_v \cdot \kappa} = \gamma \quad (\kappa = \text{Kompressibilität}).$$

Dann gilt

$$c_p - c_v = \frac{9\alpha^2 V}{\kappa} \cdot T = 3\alpha \gamma c_v \cdot T \quad [1]$$

$c_p$  kann als temperaturunabhängig angenommen werden, auch ZENER und BILINSKY teilen errechnete Werte für  $\ln \Theta/\Theta_0$  mit, denen ein annähernd konstantes  $c_p$  zugrunde liegt.

Die Brauchbarkeit von Gl. (8) für eine phänomenologische Beschreibung ist also gesichert. Auf dieser Grundlage kann nun eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit der Gitterschwingungen erfolgen.

Durch Einsetzen von Gl. (8) in Gl. (1) erhält man für  $T_1 \ll \frac{1}{\alpha \gamma}$

$$\bar{U}^2 = \frac{3\hbar^2}{4\pi^2 k M \Theta_0^2} \cdot \frac{T}{1 - 6\alpha \gamma T} \quad (9)$$

dabei ist  $\Theta_0$  die DEBYE-Temperatur am absoluten Nullpunkt. Gl. (9) hat dieselbe Form wie die aus unseren Experimenten gewonnene Gl. (6); der Vergleich begründet die Relation:

$$T'_0 = \frac{1}{6\alpha \gamma}. \quad (10)$$

Gl. (9) gilt wegen der Näherungen bei ihrer Ableitung nur für den Temperaturbereich  $\Theta < T \ll \frac{1}{\alpha \gamma}$ ; unsere Versuchsergebnisse rechtfertigen aber ihre Verwendung auch für noch höhere Temperaturen.

Es ist von Interesse, auch die Ergebnisse der Röntgenbeugung mit Hilfe der Gl. (6) darzustellen. Bei der Röntgenbeugung wurden Reflexintensitäten  $I_T$  bei verschiedenen Temperaturen  $T$  gemessen und ins Verhältnis gesetzt zur Intensität  $I_Z$  des Reflexes bei Zimmertemperatur. Durch geeignete Korrekturen kann man Intensitätsverhältnisse von verschiedenen indizierten Reflexen miteinander vergleichen, auch wenn sie

mit verschiedener Wellenlänge gewonnen wurden. Die Logarithmen der gemessenen Intensitätsverhältnisse werden zu diesem Zweck umgerechnet in Größen  $Y$ , die für ein bestimmtes Material nur noch von der Temperatur abhängen. Die Theorie von DEBYE-WALLER liefert dazu die Beziehung

$$Y_T = -A(\bar{U}_T^2 - \bar{U}_Z^2). \quad (11)$$

Dabei sind  $\bar{U}_Z^2$  und  $\bar{U}_T^2$  die mittleren Amplitudenquadrate der thermischen Schwingung bei der Temperatur  $T$  und der Zimmertemperatur;  $A$  ist ein konstanter Wert. Für elastische Bindung ist Gl. (1) gültig; für  $T > \Theta$  ist dann ein linearer Zusammenhang von  $Y$  und  $T$  zu erwarten. JAMES und Mitarbeiter teilen ihre Versuchsergebnisse an NaCl und KCl durch Angabe von  $Y(T)$  mit. Die Abweichungen von der Linearität sind beträchtlich. Sie haben den gleichen Sinn wie die oben mitgeteilten Ergebnisse der Elektronenbeugung. Setzt man auch hier

$$\bar{U}^2 \sim \frac{T}{1 - \frac{T}{T_0}},$$

so lassen sich für beide Stoffe Werte für  $T_0$  durch Extrapolation aus einer geeigneten graphischen Darstellung ermitteln.

Auch OWEN und WILLIAMS teilen ihre Ergebnisse in der Form  $Y(T)$  mit; ihre Meßpunkte liegen annähernd auf Geraden, so daß sich nach dem eben skizzierten Verfahren (außer für Al) kein endliches  $T_0$  ermitteln läßt. Dennoch beobachten die Autoren bei höheren Temperaturen eine Abweichung von der DEBYE-WALLERSchen Theorie, solange mit den konstanten  $\Theta$ -Werten gerechnet wird, die man schon aus anderen Erscheinungen kannte. Die Temperaturabhängigkeit des  $\Theta$ , die sie einführen [s. Gl. (8)], entspricht formal der Annahme eines endlichen  $T_0$ . Zahlenwerte für  $T_0$  lassen sich ermitteln aus der Abweichung der Meßreihen von der mit dem bestimmten  $\Theta$  durchgeführten Rechnung.

Die Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung von  $T_0$ -Werten, die nach verschiedenem Verfahren ermittelt wurden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus der Elektronenbeugung gewonnenen Werte sind für die verschiedenen Bedingungen jeweils (vgl. Fig. 4) zu Mittelwerten zusammengefaßt, der Streubereich der Einzelwerte ist im Kleindruck beigelegt. Die Röntgenwerte sind in der angegebenen Weise aus veröffentlichten Versuchsergebnissen ermittelt. Die  $T'_0$ -Werte der letzten Spalte sind nach der Gl. (10) aus tabulierten  $\alpha$  und  $\gamma$ -Werten errechnet. Vergleichen wir mit ihnen:

Die Röntgenwerte stimmen mit  $T'_0$  befriedigend überein. Die Elektronen-Transmissionsversuche zeigen wegen ihrer bisherigen schlechten Reproduzierbarkeit einen großen Streubereich. Für Kupfer liegt das  $T'_0$

Tabelle 1.  $T_0$ -Werte in  $^{\circ}K$ 

	Elektronenbeugung		Röntgenbeugung	$T_0' = \frac{1}{6\alpha\gamma}$
	Reflexion	Transmission		
Al			3000	3400
Cu	3200	$\infty$	5000	5190
	1700	12 500		
Ag	1200	5 000	4500	4060
	1080	2 900		
	980	1 900		
Au	930	1 500	2000	2560
		18 000		
NaCl		7 000	3000	2840
KCl		1 000		

innerhalb dieses Bereichs, für Silber außerhalb, was den oben angeführten Grund haben mag. Eine sichere Abweichung zeigt sich erst beim Vergleich mit den aus den Reflexionsversuchen ermittelten  $T_0$ -Werten. Für Cu ist  $T_0^{\text{Ref}} = 3,1 T_0'$  und für das mit besserer Genauigkeit vermessene Ag gilt  $T_0^{\text{Ref}} = 3,7 T_0'$ . Nimmt man an, daß die  $T_0'$ -Werte auch für die Elektronenbeugung in Transmission, also für das Kristall-Innere, gelten — und unsere Versuche sprechen nicht dagegen —, dann ergäbe sich daraus die Aussage:

$$\frac{T_0^{\text{Volumen}}}{T_0^{\text{Oberfl}}} \cong 3,5.$$

Dieses Temperaturverhältnis kann auch als ein Verhältnis von Bindungsenergien gedeutet werden. Es zeigte sich, daß die Aktivierungswärme für die Volumen- und die Oberflächendiffusion bei Kupfer [8] etwa in dem gleichen Verhältnis stehen.

An der Kristalloberfläche ist eine Anisotropie der Gitterschwingungen zu erwarten. Bisher wurde stets die Temperaturabhängigkeit der LAUE-Punkte ausgewertet, die zu diesen Reflexen gehörigen Netzebenen liegen aber alle annähernd parallel zur Oberfläche, sie können also keinen Anisotropieeffekt zeigen. Eine Anisotropie sollte aber erkennbar werden aus dem Temperaturverhalten von zwei kristallographisch gleichwertigen KIKUCHI-Linien mit verschiedener Neigung ihrer Netzebenen gegen die Oberfläche; aus den bisherigen Versuchen ist ein sicheres Urteil über diese Frage noch nicht möglich.

In den bisherigen Überlegungen wurde die Temperaturabhängigkeit der Elektroneninterferenzen ausschließlich auf die Wärmeschwingungen



zurückgeführt. Im gleichen Sinne wirken aber auch Fehlstellen des Gitters; ihre Konzentration steigt mit wachsender Temperatur, sie liegt im Kristall am Schmelzpunkt zwischen  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  [12]. Das ist neben den Wärmeschwingungen zweifellos zu wenig für einen merklichen Einfluß auf die Interferenzen; jedoch können die Verhältnisse an der Kristalloberfläche anders liegen.

### Literatur

- [1] BORN, M., u. M. GÖPPERT-MAYER: Handbuch der Physik, Bd. 24/2. Berlin 1933. — [2] JAMES, R. W., and G. W. BRINDLEY: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **121**, 155 (1928). — [3] JAMES, R. W., and E. M. FIRTH: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **117**, 62 (1928). — [4] JAMES, R. W.: The optical principles of the diffraction of X-rays. London 1954. — [5] LAUE, M. v.: Röntgenstrahlen-Interferenzen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1948. — [6] LEIBFRIED, G.: Handbuch der Physik, Bd. 7/1. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955. — [7] LONSDALE, K.: Acta crystallogr. **1**, 142 (1948). — [8] MENZEL, E.: Z. Physik **132**, 508 (1952). — [9] MENZEL, E., W. STÖSSEL u. M. OTTER: Z. Physik **142**, 241 (1955). — [10] MENZEL-KOPP, CHR., u. E. MENZEL: Z. Physik **142**, 245 (1955). — [11] OWEN, E. A., and R. W. WILLIAMS: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **188**, 509 (1947). — [12] SEEGER, A.: Handbuch der Physik, Bd. 7/1. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955. — [13] WALLER, I.: Ann. d. Phys. **83**, 153 (1927). — [14] ZENER, C., and S. BILINSKY: Phys. Rev. **50**, 101 (1936).

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Hamburg

## Spinvalenz und reales Molekül

Von

KURT ARTMANN

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 4. Januar 1956)

Am Beispiel von  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  und verwandten Molekülen wird gezeigt, daß die Spinvalenz (= Näherung von HEITLER-RUMER [8]) praktisch die gleiche Abhängigkeit der Molekülenergie von den Winkeln zwischen den Außenatomen liefert wie die Näherung der lokalisierten Valenz. Mit der Hypothese, daß Entsprechendes auch für Moleküle mit C als Zentralatom gelten müsse, werden in den Verbindungen  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  sowie den Zykloparaffinen die Abweichungen der Gleichgewichtswinkel von der regulär tetraedrischen Lage mittels der Näherung der Spinvalenz berechnet.

Unsere Ergebnisse stimmen gut mit der Theorie von PENNEY [14] bzw. COULSON und MOFFITT [7] überein, die das Valenzwinkelproblem mittels der Näherung der *lokalisierten Valenz* behandelten. Ebenfalls sind unsere Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungsdaten, sofern die sterische Abstoßung der Außenatome und die polaren Eigenschaften des Moleküls nachträglich in der Theorie qualitativ berücksichtigt werden. Denn unsere eigentlichen Rechnungen berücksichtigen genau wie [14] und [7] nur den *Einfluß des Elektronenaufbaus des Zentralatoms* auf die Struktur des rein homöopolar gedachten Moleküls.

### § 1. Problemstellung

Obwohl nach SLATER [16], PAULING [13], VAN VLECK [18] beim Aufbau der Eigenfunktion eines mehratomigen Moleküls *mehrere* Terme des Zentralatoms (= ZA) *wesentlich* beteiligt sind, lieferte die HEITLER-RUMERSche Näherung [8] — auch *Spinvalenz* genannt — die nur *einen einzigen* Term des ZA (nämlich den mit der größten Wertigkeit) berücksichtigt, nach zwei Arbeiten des Verfassers [1], [4] bereits die beobachtete Molekülstruktur. Der Berücksichtigung von nur *einem einzigen* Term des ZA entsprach es zwar nach [4], die Spinvalenz zunächst nur auf den idealen Fall des *aufgelockerten Moleküls* anzuwenden. In dieser Arbeit soll zunächst (§2) am Beispiel des  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  und verwandten Molekülen die quantenmechanische Begründung dafür gegeben werden, daß die Näherung der Spinvalenz auch zur Beurteilung der Gleichgewichtswinkel im *realen Molekül* herangezogen werden darf.

Da bei der Anwendung der HEITLER-RUMERSchen Näherung auf das Problem des Gleichgewichtswinkels nach [4] unbedingt im Zähler des Energieausdrucks *vierfache* Austauschintegrale und im Nenner gewisse

Überlappungsintegrale mitgenommen werden müssen, die sonst üblicherweise gestrichen werden, so können wir auf Grund unserer Rechnungen des § 2 gleichzeitig beurteilen, inwieweit sich diese beiden Streichungen bei den beiden Näherungsverfahren — Spinvalenz und lokalisierte Valenz — auswirken. Auf diese Weise können wir die Betrachtungen VAN VLECKS [19], nach denen sich jene beiden Arten von Streichungen nahezu kompensieren, bei den Molekülen vom Typ  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  dahin ergänzen, daß eine Kompensation nur etwa zur Hälfte eintritt. Es bleibt ein durchaus beachtlicher Restbetrag übrig.

Sodann werden wir in den §§ 3 und 4 die Näherung der Spinvalenz auch zur Berechnung der Gleichgewichtswinkel von realen Molekülen benutzen, bei denen das ZA nicht zweiwertiger S oder dreiwertiger P, sondern *vierwertiger* C ist und die Außenatome ( $=\text{AA}$ ) teilweise *verschieden* sind, also den Gleichgewichtswinkel von  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  sowie der Zykloparaffine berechnen. Denn in [4] hatten wir uns zunächst auf den Fall lauter *gleicher* AA beschränkt. Dieses etwas heuristische Verfahren ist durch folgende Argumente gerechtfertigt: 1. Der entsprechende Beweis, daß die Näherung der Spinvalenz auch bei diesen Molekültypen benutzt werden darf, ist viel komplizierter als bei  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{PH}_3$ . Man müßte zu diesem Zweck die ziemlich schwierigen Betrachtungen von NORDHEIM-PÖSCHL [12] durch Mitnahme vierfacher Austauschintegrale und Überlappungsintegrale in einer unserem § 2 entsprechenden Weise ausbauen. 2. Das von PENNEY [14] bzw. COULSON und MOFFITT [7] bei  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_3$  bzw. den Zykloparaffinen benutzte Näherungsverfahren der *lokalisierten Valenz* gibt zwar zweifelsohne für die Molekülenergie  $E$  einen *tieferen* („besseren“) Wert als die Spinvalenz. Nach [4], [3] besagt dieser Umstand noch lange nicht, daß die lokalisierte Valenz auch besser geeignet ist für die Berechnung der Gleichgewichtswinkel, d. h. der ersten Ableitung der Energie nach dem Valenzwinkel, solange bei Anwendung der lokalisierten Valenz die folgenden üblichen Vereinfachungen begangen werden:

a) Jede der vier Kohlenstoffeigenfunktionen wird als Linearkombination einer s- und einer  $p$ -Funktion in der Form

$$\varphi_a = \frac{g(r) + \lambda \sqrt{3} (\mathbf{a}^0 \mathbf{r}^0) f(r)}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \quad (1.1)$$

dargestellt (Hybridisierung), wobei  $\mathbf{a}^0$  ein Achsenvektor und  $\mathbf{r} = \mathbf{r}^0 \cdot \mathbf{r}$  der Ortsvektor des Elektrons vom Kern des C-Atoms aus bedeutet. Bei einem symmetrisch gebauten Molekül wie  $\text{CH}_3\text{Cl}$  treten deshalb vier RITZ-Parameter auf, nämlich erstens die beiden Winkel zwischen einer C—H- bzw. C—Cl-Richtung und dem betreffenden Achsenvektor  $\mathbf{a}^0$  der C-Eigenfunktion, die dieses AA bindet. Zwei weitere RITZ-Parameter sind die beiden verschiedenen Hybridisierungsparameter  $\lambda$ ,  $\lambda'$  der C-Eigen-

funktionen, die ein H bzw. ein Cl binden. Da es zu umständlich ist, alle vier RITZ-Parameter aus den vier RITZschen Minimumsforderungen  $\partial E/\partial \lambda = 0$  usw. zu bestimmen, so legen COULSON und MOFFITT einen Teil, PENNEY sogar sämtliche vier RITZ-Parameter durch mehr oder weniger willkürliche Forderungen fest, auf die im §4 noch eingegangen wird. Nach einer früheren Arbeit des Verfassers [3] besitzen solche Forderungen jedoch einen schwer kontrollierbaren Einfluß auf den genauen Wert des theoretischen Gleichgewichtswinkels. Die Näherung der Spinvalenz besitzt demgegenüber den Vorteil, keinerlei solche RITZ-Parameter zu enthalten, weil die zum Aufbau unserer Moleküleigenfunktion benutzte  $^5\text{S}$ -Eigenfunktion des C-Atoms nach [1], [4] im Gegensatz zu (1.1) keinerlei RITZ-Parameter enthält.

b) Ferner werden sowohl von PENNEY, als auch von COULSON und MOFFITT alle vierfachen und höheren Austauschintegrale sowie alle Überlappungsintegrale fortgelassen. Beim *Vierelektronenproblem* hätte diese Streichung nach §2 bereits einen merklichen Einfluß auf den *winkelabhängigen* Teil der Energie, der bei unserem Problem ja besonders interessiert. Geht man zum  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , d.h. zu einem System von acht Valenzelektronen über, so steigt nach SLATER [17] (insbesondere beim Näherungsverfahren der lokalisierten Valenz) die durch diese Streichungen bedingte Fehlermöglichkeit gewaltig an. Deshalb besitzt dieses Verfahren nur einen ebenso *heuristischen* Charakter wie unsere Näherung der Spinvalenz.

## § 2. Das $\text{H}_2\text{S}$ -Molekül mit Berücksichtigung von Überlappings- und vierfachen Austauschintegralen

a) *Übersicht der Vernachlässigungen.* Da die Betrachtungen dieses §2 eine frühere Theorie des Verfassers [2] verallgemeinern, so übernehmen wir ohne weitere Erklärungen die dortigen Bezeichnungen. Die dortigen Formeln kennzeichnen wir jetzt durch eine vorgesetzte II. Die Moleküleigenfunktion bei lokalisierter bzw. Spinvalenz ist dann gegeben durch  $\Psi_A$  (II; 4.2) bzw.  $\Psi_B$  (II; 9.6).

Wir *vereinfachen* hier die Betrachtungen gegenüber [2] dahin, daß erstens die Eigenfunktionen  $a, b$  des ZA, die als *reine p-Funktionen* vorausgesetzt werden, aufeinander *orthogonal* angenommen werden, also in allen Formeln der „Achsenwinkel“  $\vartheta'$  gleich Null gesetzt wird. (Die tatsächlich vorhandene Nichtorthogonalität läßt sich dann auf Grund von [2] leicht nachträglich in Rechnung stellen.) Ferner betrachten wir nur  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ , also nicht  $\text{H}_2\text{O}$ . Dann ist nämlich die in allen Formeln vorgenommene Fortlassung der Ionenterme sicher erlaubt. Ferner ist dann das Austauschintegral ( $uv$ ) zwischen den beiden H-Atomen vernachlässigbar klein.

Wir vervollständigen hier gegenüber [2] die Betrachtungen durch Mitnahme von vierfachen Austauschintegralen zwischen dem ZA und den AA sowie der Überlappungsintegrale  $S^2$  in den Energienennern  $S_{AA}$ ,  $S_{BB}$  [vgl. (2.2), (2.4)]. Mit den im Abschnitt 1 des mathematischen Anhangs begangenen zusätzlichen Vereinfachungen (vor allem Fortlassung von COULOMB-Integralen) erhält man dann für die Matrixelemente (II; 9.7) bei kleinem Winkel  $\vartheta$  (vgl. Fig. 1) und unter der Annahme, daß die beiden H-Atome  $U$ ,  $V$  gleichen Abstand  $R$  vom ZA besitzen:

$$\frac{1}{16} \cdot H_{AA} = -\frac{\varepsilon}{2} + 2N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi} + 3(N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma})\vartheta^2 + \left. \begin{aligned} &+ 2S^2[N_{\sigma\sigma} + 3(N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma})\vartheta^2] \end{aligned} \right\} \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{16} \cdot S_{AA} = 1 + S^2(2 - 3\vartheta^2), \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{48} \cdot H_{BB} = -\varepsilon + N_{\sigma\sigma} + N_{\pi\pi} + 2S^2[N_{\sigma\sigma} + (N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma})4\vartheta^2], \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{48} \cdot S_{BB} = 1 + S^2. \quad (2.4)$$

Hierin sind  $N_{\sigma\sigma} \approx -2,5$  eV,  $N_{\pi\pi} \approx +0,6$  eV zwischenatomare,  $\varepsilon \approx +0,6$  eV das inneratomare Austauschintegral. Gegenüber [2] sind die

mit  $S^2$  versehenen Glieder neu hinzugetreten. Hierbei ist

$$S = \int a' \cdot u \cdot d\tau = \int b' \cdot v \cdot d\tau \quad (2.5)$$

das Überlappungsintegral zwischen einer H-Eigenfunktion  $u$  bzw.  $v$  und einer (normierten) Eigenfunktion (II; 4.1)  $a'$  bzw.  $b'$  des ZA, deren Achse  $a'$  bzw.  $b'$  genau in Richtung von  $U$  bzw.  $V$  weist (vgl. Fig. 1).  $S$  hängt also nur vom Abstand  $R$  zwischen ZA und AA, aber nicht vom H—H-Winkel  $\frac{\pi}{2} + 2\vartheta$  ab.

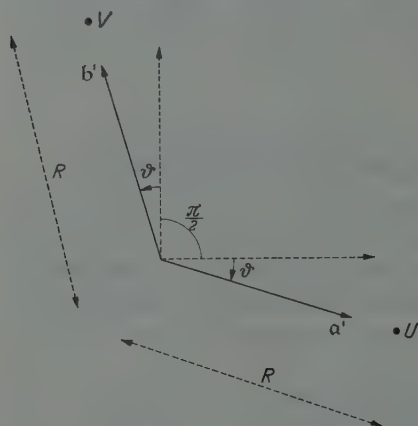


Fig. 1. Bezeichnungen beim  $H_2S$ -Molekül

Die in  $H_{AA}$ ,  $H_{BB}$  auftretenden vierfachen Austauschintegrale lassen sich nämlich nach den Rechnungen des mathematischen Anhangs darstellen als das doppelte Produkt der allgemein bekannten zweifachen Austauschintegrale  $N_{\sigma\sigma}$ ,  $N_{\pi\pi}$  mit  $S^2$ . Da bei  $H_2S$  nach MULLIKEN, RIEKE, ORLOFF und ORLOFF [11] sowie PREUSS [15] numerisch ungefähr  $S^2 \approx \frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{5}$  beträgt, so sind in  $S_{AA}$  und  $S_{BB}$  Glieder in  $S^4$  wegen ihrer Kleinheit fortgelassen worden. Ferner sind wegen des großen H—H-Ab-



stands außer ( $uv$ ) alle Austauschintegrale fortgelassen worden, in denen das Produkt  $u \cdot v$  auftritt, vor allem also die Dreizentrenintegrale. Da  $S^2 \approx \frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{5}$ , so darf bei der Berechnung der Energien  $E_{AA} = H_{AA}/S_{AA} = E_{LV}$  bzw.  $E_{BB} = H_{BB}/S_{BB} = E_{SV}$  beim Näherungsstandpunkt der lokalisierten Valenz bzw. Spinvalenz die Größe  $1/(1+S^2)$  durch  $1-S^2$  ersetzt werden usw. Mit dieser Vereinfachung erhält man schließlich aus (2.1) bis (2.4):

$$E_{LV} \equiv E_{AA} = -\frac{\varepsilon}{2} + 2N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi} + 2S^2 \left( \frac{\varepsilon}{2} + N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma} \right) + \left\{ \begin{aligned} &+ \vartheta^2 \left[ 3(N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma}) - 3S^2 \left( \frac{\varepsilon}{2} + N_{\pi\pi} - 2N_{\sigma\sigma} \right) \right] \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

$$E_{SV} \equiv E_{BB} = -\varepsilon + N_{\sigma\sigma} + N_{\pi\pi} + S^2(N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi} + \varepsilon) + \left\{ \begin{aligned} &+ \vartheta^2 \cdot 8S^2(N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma}) \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

Die gegenüber [2] neu hinzugetretenen Glieder, die alle den Faktor  $S^2$  besitzen, haben wir der Deutlichkeit halber unterstrichen.

b) *Einfluß der Überlappings- und vierfachen Austauschintegrale auf den numerischen Wert der Energie.* Wegen der Kleinheit von  $\vartheta (\approx 1^\circ)$  dürfen hierbei die mit  $\vartheta^2$  versehenen Glieder in (2.6), (2.7) gestrichen werden. Da  $N_{\sigma\sigma} < 0$  das überwiegende Austauschintegral ist, so wird  $E_{LV}$  (2.6) ersichtlich durch Mitnahme der  $S^2$ -Glieder vergrößert,  $E_{SV}$  (2.7) jedoch verkleinert. *Bei der lokalisierten Valenz wird demnach bei der üblichen Streichung der  $S^2$ -Glieder ein zu tiefer („guter“) Energiewert vorgetauscht. Bei der Spinvalenz liegen die Verhältnisse umgekehrt.*

Wenn wir bei der Fehlerabschätzung der Einfachheit halber in (2.6) nur die Glieder mit dem *größten* zwischenatomaren Austauschintegral  $N_{\sigma\sigma}$  berücksichtigen, so verhält sich in (2.6) das Glied mit  $S^2$  zum davorstehenden wie  $S^2: -1$ , also numerisch etwa  $\frac{1}{5}: -1$ . Demnach wird bei der Streichung des  $S^2$ -Gliedes in (2.6) beim Näherungsverfahren der lokalisierten Valenz eine um etwa 20% zu große Bindungsenergie vorgetauscht. Für die Differenz der Ausdrücke (2.6) und (2.7) erhält man (bei Streichung der Glieder mit  $\vartheta^2$ ):

$$E_{SV} - E_{LV} = -\frac{\varepsilon}{2} - N_{\sigma\sigma} + 2N_{\pi\pi} + 3S^2(N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi}).$$

Mit unseren numerischen Annahmen über die Austauschintegrale und  $S^2 (\approx \frac{1}{5})$  wird der von  $S^2$  freie Term numerisch  $= +3,4$  eV, das Glied mit  $S^2$  dagegen numerisch gleich  $-1,9$  eV. Hiernach liegt die Energie bei der lokalisierten Valenz zweifellos klar *unter* dem Energiewert bei der Spinvalenz. Aber beim Vergleich der Güte beider Näherungsverfahren kommt die Spinvalenz bei der sonst üblichen Streichung der  $S^2$ -Glieder um 1,9 eV zu schlecht weg, wenn numerisch  $S^2 \approx \frac{1}{5}$  ist.

c) *Der Einfluß der Überlappungs- und vierfachen Austauschintegrale auf den winkelabhängigen Teil der Energie.* Nach (2.6), (2.7) ist bei beiden Näherungsverfahren  $\{\partial E/\partial \vartheta\}_{\vartheta=0} = 0$ , so daß beide Verfahren bei den hier begangenen Vernachlässigungen [vor allem Streichung des H—H-Austauschintegrals ( $uv$ )] als Gleichgewichtswinkel den Wert  $\vartheta = 0$  liefern. Aus diesem Grunde wird der winkelabhängige Teil der Energie der Moleküle  $H_2S$ ,  $H_2Se$  in Nähe der Gleichgewichtslage durch den Wert der zweiten Ableitung  $\{\partial^2 E/\partial \vartheta^2\}_{\vartheta=0}$  charakterisiert.

Während  $E_{SV}$  (2.7) bei Streichung der  $S^2$ -Glieder *winkelunabhängig* war, hängt  $E_{SV}$  bei Berücksichtigung dieser Glieder vom Winkel  $\vartheta$  ab und zwar so, daß

$$\frac{\partial^2 E_{SV}}{\partial \vartheta^2} = 16 S^2 (N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma}) > 0, \quad (2.8)$$

wie bereits in (II; 10.3) angegeben. Dagegen hängt  $E_{LV}$  bereits bei Streichung der  $S^2$ -Glieder von  $\vartheta$  ab, so daß nach (2.6)  $\partial^2 E_{LV}/\partial \vartheta^2 = 6(N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma}) > 0$ . Die Hinzunahme der  $S^2$ -Glieder verkleinert diesen Wert nach (2.6) auf

$$\frac{\partial^2 E_{LV}}{\partial \vartheta^2} = 6(N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma}) - 6 S^2 \left( \frac{\varepsilon}{2} + N_{\pi\pi} - 2 N_{\sigma\sigma} \right). \quad (2.9)$$

Berücksichtigt man bei einer rohen Abschätzung auch hier nur die Terme mit  $N_{\sigma\sigma}$ , so wird  $\partial^2 E_{LV}/\partial \vartheta^2$  durch Mitnahme des  $S^2$ -Gliedes verkleinert um  $2 \cdot S^2 : 1 \approx \frac{2}{5} : 1$ , d. h. um etwa 40%, wenn  $S^2 \approx \frac{1}{5}$  angenommen wird.

Die beiden Ausdrücke (2.8), (2.9) würden zahlenmäßig gleich ausfallen, falls

$$S^2 = \frac{6(N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma})}{3\varepsilon + 22N_{\pi\pi} - 28N_{\sigma\sigma}} = 0,22. \quad (2.10)$$

Der hieraus folgende Wert  $S = 0,47$  stimmt nahezu mit den Werten [11], [15] überein. Der Wert (2.10) ist übrigens praktisch unabhängig von den numerischen Annahmen über die Austauschintegrale, da sich bei der Quotientenbildung die Unsicherheit in den numerischen Annahmen weitgehendst heraushebt.

Würde man die Annahme machen, daß  $S^2$  numerisch etwas kleiner als unser Wert  $\frac{1}{5}$  ist, was nicht ganz unplausibel ist, so würde der Ausdruck (2.9) den Wert (2.8) etwas überwiegen. Bedenkt man jedoch, daß die nachträgliche Berücksichtigung der Nichtorthogonalität der Eigenfunktionen  $a, b$ , des ZA den Wert (2.9) nach [2] noch um etwa 20% verkleinern würde, so stimmen die Werte (2.8), (2.9) bei der in quantenchemischen Rechnungen möglichen Genauigkeit numerisch überein.

Nach dem Vorangegangenen *stimmt der winkelabhängige Teil der Molekülenergie bei der Näherung der Spinvalenz numerisch praktisch mit dem Wert überein, der nach der sonst üblichen Näherung der lokalisierten Valenz gewonnen wird.* Aus diesem Grunde tritt bei der Berechnung

des Gleichgewichtswinkels in den Molekülen  $H_2S$ ,  $H_2Se$  die Näherung der Spinvalenz der Näherung der lokalisierten Valenz gleichberechtigt zur Seite. Da die Moleküle  $PH_3$ ,  $AsH_3$  mathematisch ganz analog behandelt werden, so gilt Entsprechendes auch für diese Molekültypen.

### § 3. Die Energie von Kohlenstoffverbindungen als Funktion der Richtungen der vier Außenatome

In [4] hatten wir mittels der Näherung der Spinvalenz die regulär tetraedrische Form von Molekülen mit vierwertigem C als ZA unter folgenden vereinfachenden Annahmen hergeleitet:

- a) Die vier AA sind untereinander gleich.
- b) Die Radialteile  $g(r)$  und  $f(r)$  der  $s$ - und  $p$ -Funktionen des C stimmen überein.
- c) Das Molekül ist aufgelockert; d. h. die Abstände zwischen dem ZA und den AA sind etwa doppelt so groß als im realen Molekül.

Wenn wir hier die Abweichungen von der regulär tetraedrischen Anordnung der AA beispielsweise im *realen*  $CH_3Cl$ -Molekül berechnen wollen, so übernehmen wir von § 1 und 2 die Arbeitshypothese, daß die Näherung der Spinvalenz zur Berechnung der Gleichgewichtswinkel ausreicht. Das bedeutet, daß wir nach wie vor die in [4] angegebene Moleküleigenfunktion (IV; 2.6)\* zugrunde legen. Aber bei der Berechnung der Molekülenergie aus dieser Moleküleigenfunktion dürfen wir alle weiteren Vereinfachungen nicht mehr durchführen, die aus den obigen drei Annahmen folgten. Man darf dann zwar noch die Formeln (IV; 3.1), (IV; 3.2) übernehmen, mittels derer sich die Molekülenergie als Funktion der verallgemeinerten Austauschintegrale berechnete. Bei den hier betrachteten vierwertigen C-Verbindungen ist der dortige Index  $n$  gleich 4 zu setzen und die Formel (IV; 3.1) entsprechend auf  $n=4$  zu verallgemeinern.

Aber die Berechnung der verallgemeinerten Austausch- und Überlappungsintegrale als Funktion der Atomrichtungen muß jetzt allgemeiner ohne die obigen drei vereinfachenden Annahmen durchgeführt werden. Zunächst läßt sich auch jetzt zeigen, daß die *zweifachen* Austausch- und Überlappungsintegrale

$$J_2^{(4)} = \int Z_{1234} A_{5678} \underline{H} Z_{5234} A_{1678} d\tau \quad (3.1)$$

winkelunabhängig sind. Den Beweis unterdrücken wir, da er bereits von [8] geführt wurde. Genau wie in [4] ist die *Winkelabhängigkeit der Energie* nur im vierfachen verallgemeinerten Austauschintegral

$$J_4^{(4)} = \int Z_{1234} A_{5678} \underline{H} Z_{1256} A_{3478} d\tau \quad (3.2)$$

enthalten.

\* Die Formeln von [4] kennzeichnen wir hier durch eine vorgesetzte IV.

Die sechs- bzw. achtfachen verallgemeinerten Austauschintegrale sind im realen Molekül zwar nicht um Größenordnungen kleiner als das vierfache Austauschintegral, wie es im aufgelockerten Molekül der Fall war. Entsprechendes gilt für die vierfachen und höheren Überlappingsintegrale im Verhältnis zum zweifachen. Aber diese höheren Integrale sind mindestens um einen Faktor 3 bis 5 kleiner. Andererseits hängen sie in analytisch sehr ähnlicher Weise von den Atomwinkeln ab wie das vierfache Austauschintegral. Deshalb würde ihre Mitberücksichtigung, wie bereits in (IV; § 6a) bemerkt wurde, den Gleichgewichtswinkel praktisch unbeeinflusst lassen. *Es genügt daher, die Gleichgewichtswinkel aus dem Minimum des vierfachen verallgemeinerten Austauschintegrals (3.2) zu beurteilen.*

Im Abschnitt 3 des mathematischen Anhangs haben wir (3.2) nach Fallenlassen der Annahmen  $a, b, c$  der S. 555 berechnet. Wir bezeichnen hier abweichend von [4] die vier Außenatome mit I, II, III, IV, sowie  $\Theta_{JK}$  den Winkel zwischen dem AA  $J$  und  $K$ . Ferner seien  $\alpha_{JK}, \beta_{JK}$  sogleich näher zu erläuternde vierfache Austauschintegrale zwischen dem ZA und den AA  $J$  und  $K$ . Diese sind reine Funktionen von  $R_J$  und  $R_K$ , wenn  $R_J, R_K$  den Abstand des  $J$ -ten bzw.  $K$ -ten AA vom ZA bedeuten. Dann ergibt sich nach Fortlassung eines von den Winkeln  $\Theta_{JK}$  unabhängigen additiven Gliedes, das für unser Valenzwinkelproblem unwesentlich ist:

$$J_4^{(4)} = \sum_{J < K} (\alpha_{JK} \cos^2 \Theta_{JK} + \beta_{JK} \cos \Theta_{JK}) \quad (3.3)$$

wobei die Summation über alle sechs möglichen Paarungen der Indizes I, II, III, IV zu erstrecken ist. Die  $\alpha_{JK}, \beta_{JK}$  setzen sich additiv zusammen aus Produkten eines der drei zweifachen Austauschintegrale zwischen dem ZA und einem der AA, bzw.  $J$ :

$$\left. \begin{aligned} N_{s\sigma}(R_J) &= \sqrt{3} \int \left( Q(R_J) + P(r_1) - \frac{e^2}{r_{2J}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \frac{y_1}{r_1} f(r_1) g(r_2) u_1^{(J)} u_2^{(J)} d\tau_1 d\tau_2 \\ N_{\sigma\sigma}(R_J) &= 3 \int \left( Q(R_J) + P(r_1) - \frac{e^2}{r_{2J}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \frac{y_1 \cdot y_2}{r_1 \cdot r_2} f(r_1) f(r_2) u_1^{(J)} u_2^{(J)} d\tau_1 d\tau_2 \\ N_{\pi\pi}(R_J) &= 3 \int \frac{e^2}{r_{12}} \cdot \frac{x_1 \cdot x_2}{r_1 \cdot r_2} f(r_1) f(r_2) u_1^{(J)} u_2^{(J)} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

mit dem Quadrat eines Überlappingsintegrals

$$S_s(R_J) = \int g(r) u^{(J)} d\tau; \quad S_\sigma(R_J) = \sqrt{3} \int \frac{y}{r} f(r) u^{(J)} d\tau \quad (3.5)^*$$

zwischen dem ZA und einem AA  $J$  in der Form

$$-\frac{3}{2} \alpha_{JK} = [N_{\sigma\sigma}(R_J) - N_{\pi\pi}(R_J)] S_\sigma^2(R_K) + [N_{\sigma\sigma}(R_K) - N_{\pi\pi}(R_K)] S_\sigma^2(R_J), \quad (3.6)$$

$$-\frac{3}{4} \beta_{JK} = N_{s\sigma}(R_J) S_s(R_K) S_\sigma(R_K) + N_{s\sigma}(R_K) S_s(R_J) S_\sigma(R_J). \quad (3.7)$$

\* In den Definitionen (3.4), (3.5) weist die  $y$ -Achse eines kartesischen Koordinatensystems vom Kern des ZA zum Kern des ZA  $J$ , dessen Eigenfunktion  $u^{(J)}$  lautet [vgl. hierzu (II; 4.7)].

Es wird sich als zweckmäßig erweisen, an die Stelle der  $\beta_{JK}$  die Größen  $\gamma_{JK}$  mittels

$$\gamma_{JK} = \beta_{JK} - \frac{2}{3} \alpha_{JK} \quad (3.8)$$

einzuführen. Nach (3.6), (3.7), (3.8) ist

$$\gamma_{JK} = \frac{4}{9} S_{\sigma}^2(R_K) \cdot \left\{ N_{\sigma\sigma}(R_J) - N_{\pi\pi}(R_J) - 3 N_{s\sigma}(R_J) \cdot \frac{S_s(R_K)}{S_{\sigma}(R_K)} \right\} + \left\{ \begin{aligned} &+ \frac{4}{9} S_{\sigma}^2(R_J) \cdot \left\{ N_{\sigma\sigma}(R_K) - N_{\pi\pi}(R_K) - 3 N_{s\sigma}(R_K) \cdot \frac{S_s(R_J)}{S_{\sigma}(R_J)} \right\} \cdot \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

Da  $N_{\sigma\sigma} < 0$ ,  $N_{\pi\pi} > 0$ , so ist sicher

$$\alpha_{JK} > 0. \quad (3.10)$$

Im Abschnitt 4 des mathematischen Anhangs wird gezeigt, daß auch die  $\gamma_{JK}$  positiv sind, und daß größenordnungsmäßig

$$\gamma_{JK}/\alpha_{JK} \approx \frac{1}{3}, \quad (3.11)$$

und daher

$$\beta_{JK} \approx \alpha_{JK}. \quad (3.12)$$

Ein Energieausdruck vom Typ (3.3) ist bereits von VAN VLECK [18] diskutiert worden. Allerdings bezweifelt selbst VAN VLECK die Gültigkeit der Annahmen, unter denen seine Energieformel vom Typ (3.3) hergeleitet ist. [Das Methan müßte bei VAN VLECK die Ionenstruktur  $C^4-(H_4)^{4+}$  besitzen.] Demgegenüber haben wir eine quantenmechanisch sicher fundierte Begründung für diese äußerst einfache Energieformel gegeben und außerdem übersichtliche konkrete Angaben über die Koeffizienten  $\alpha_{JK}$ ,  $\beta_{JK}$  gemacht, was bei VAN VLECK nicht der Fall ist. Wir werden (3.3) nur soweit diskutieren, als unsere Betrachtungen über die Gedankengänge VAN VLECKS hinausgehen.

#### § 4. Berechnung der Gleichgewichtswinkel spezieller Kohlenstoffverbindungen

a) Im Radikal  $CX_I X_{II}$  mögen sich die beiden AA III und IV im Unendlichen befinden, so daß alle  $\alpha_{JK}$ ,  $\beta_{JK}$  die den Index III oder IV (und die Indizes III und IV) enthalten, verschwinden. Dann reduziert sich (3.3) auf

$$J_4^{(4)} = \alpha_{I II} \cos^2 \Theta_{I II} + \beta_{I II} \cos \Theta_{I II}. \quad (4.1)$$

Der sich aus der Forderung  $dJ_4^{(4)}/d\Theta_{I II} = 0$  ergebende Gleichgewichtswinkel ist demnach:

$$\cos \Theta_{I II} = -\frac{\beta_{I II}}{2 \alpha_{I II}}. \quad (4.2)$$

Mit der numerischen Annahme (3.12) erhält man so

$$\Theta_{I II} \approx 120^\circ. \quad (4.3)$$



Demgegenüber ergab sich in [8] in der Näherung des *aufgelockerten* Moleküls *exakt* der Tetraederwinkel  $\Theta_{\text{III}} = 109,5^\circ$ . Die hier errechnete Abweichung vom Tetraederwinkel ist *nicht* verursacht durch die sterische Abstoßung der AA untereinander. Denn von dieser (tatsächlich vorliegenden) Abstoßung haben wir zunächst völlig abgesehen (vgl. hierzu Abschnitt c), sondern diese Abweichung vom Tetraederwinkel ist bedingt durch den *Elektronenaufbau des ZA*. Denn die Austauschintegrale  $N_{\sigma\sigma}$ ,  $N_{ss}$  usw., aus denen die  $\alpha_{JK}$  und  $\beta_{JK}$  zufolge (3.6), (3.7) aufgebaut sind, enthalten die Eigenfunktionen  $\sqrt{\frac{2}{v}} f(r)$ ,  $g(r)$  des ZA.

Genau wie nach VAN VLECK [18] in der Näherung der lokalisierten Valenz, so sind auch in der Näherung der Spinvalenz zwei AA bestrebt, sich *nicht genau unter dem Tetraederwinkel an das ZA anzulagern*, sondern unter einem etwas *größeren* Winkel. Oder anders ausgedrückt: *Auch in der Näherung der Spinvalenz ist die Valenzbetätigung des C-Atoms nicht genau tetraedrisch*, wenn man zum realen Molekül übergeht. Sondern zwei Valenzstriche des C-Atoms sind bestrebt, einen Winkel von ungefähr  $120^\circ$  miteinander zu bilden, wenn die sterische Abstoßung der AA vernachlässigt wird. Der genaue Wert der Abweichung vom Tetraederwinkel ist noch von der Art der AA abhängig, weil die  $\alpha_{JK}$  und  $\beta_{JK}$  für die verschiedenen AA verschiedene Werte besitzen. — Daß in einem Molekül mit *vier* AA wie  $\text{CH}_3\text{Cl}$  letzten Endes doch nahezu (im  $\text{CH}_4$  genau) der Tetraederwinkel zustande kommt, hat seine Ursache darin, daß aus rein geometrischen Gründen unmöglich jeder der *vier* Valenzstriche des C-Atoms mit jedem anderen einen Winkel von ungefähr  $120^\circ$  bilden kann (vgl. auch VAN VLECK [18] speziell S. 233 unten). Es ist, wie in den Unterabschnitten d), e), f) noch erläutert werden wird, energetisch am günstigsten, daß alle sechs Winkel  $\Theta_{JK}$  nahezu oder exakt gleich dem Tetraederwinkel sind.

b) Im Methan  $\text{CH}_4$  sind alle  $\alpha_{JK}$  untereinander und alle  $\beta_{JK}$  untereinander gleich. VAN VLECK [18] hat gezeigt, daß der Ausdruck (3.3) mit dieser Spezialisierung und den (tatsächlich vorliegenden) Voraussetzungen  $\alpha_{JK} > 0$ ,  $\beta_{JK} > 0$  bei *beliebiger* Variation der Richtungen der vier H-Atome seinen *tieftsten* Wert annimmt, wenn die vier H-Atome an den Ecken eines *regulären* Tetraeders angeordnet sind. Bei der jetzt folgenden Berechnung der Gleichgewichtswinkel in  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{X}$ ,  $\text{CH}_2\text{X}_2$ ,  $\text{CHX}_3$  sowie der Zykloparaffine lassen wir nicht mehr *beliebige* Variationen der Richtungen der AA zu, sondern nach dem Vorbild von VAN VLECK [18], PENNEY [14], COULSON und MOFFITT [7] nur *spezielle* Anordnungen der AA, die durch die Molekülsymmetrie vorgeschrieben sind.

c) Im Radikal  $\text{CH}_3$  befindet sich das AA IV im Unendlichen, so daß alle  $\alpha_{JK}$ ,  $\beta_{JK}$  mit Index IV verschwinden. Aus Symmetriegründen darf man sowohl die Winkel  $\Theta_{\text{III}}$ ,  $\Theta_{\text{IIIII}}$ ,  $\Theta_{\text{I III}}$  einander gleich ( $=\Theta$ ) annehmen

als auch die nicht verschwindenden  $\alpha_{JK}$  und nicht verschwindenden  $\beta_{JK}$  untereinander gleich setzen ( $=\alpha$  bzw.  $=\beta$ ). Entsprechend (4.2) erhält man so für den Gleichgewichtswinkel im  $\text{CH}_3$ :

$$\cos \Theta = -\frac{\beta}{2\alpha}, \quad \text{falls} \quad \beta < \alpha; \quad (4.4)$$

d. h.  $\Theta < 120^\circ$  (gewinkeltes Molekül).

$$\cos \Theta = -\frac{1}{2}, \quad \text{falls} \quad \beta > \alpha; \quad (4.5)$$

d. h.  $\Theta = 120^\circ$  (ebenes Molekül).

Da  $\beta/\alpha$  nach (3.12) nahezu 1 beträgt, aber andererseits der genaue Wert dieses Quotienten nicht ohne numerisch großen Aufwand ermittelt werden kann, so könnte man auf Grund von (4.4), (4.5) noch keine bindende Aussagen über die Struktur von  $\text{CH}_3$  machen. Die Entscheidung zugunsten des ebenen Moleküls wird aller Wahrscheinlichkeit durch die bisher außer Acht gelassene *Abstoßung zwischen den AA* fallen. Der Hauptanteil dieser Abstoßung ist in  $J_0^{(4)}$  enthalten, sofern man nämlich bei der Auswertung von  $J_0^{(4)}$  nicht wie in [4] die gegenseitige Wechselwirkung der AA vernachlässigt, sondern in bekannter Weise als negative Summe der (zweifachen) Austauschintegrale zwischen je zwei AA berücksichtigt.

d) In Verbindungen  $\text{CH}_3X$ , wobei  $X$  ein Halogen ist, darf man aus Symmetriegründen annehmen, daß die drei C—H-Richtungen I, II, III gleiche Winkel  $\Theta_{HH}$  miteinander bilden, und daß ferner jede der drei C—H-Richtungen mit der C—X-Richtung (IV) den gleichen Winkel  $\Theta_{XH}$  bildet:

$$\Theta_{I\text{II}} = \Theta_{I\text{III}} = \Theta_{II\text{III}} = \Theta_{HH}; \quad \Theta_{I\text{IV}} = \Theta_{II\text{IV}} = \Theta_{III\text{IV}} = \Theta_{XH}. \quad (4.6)$$

Ferner ist aus Symmetriegründen

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{I\text{II}} = \alpha_{I\text{III}} = \alpha_{II\text{III}} = \alpha_{HH}; \quad \beta_{I\text{II}} = \beta_{I\text{III}} = \beta_{II\text{III}} = \beta_{HH}; \\ \alpha_{I\text{IV}} = \alpha_{II\text{IV}} = \alpha_{III\text{IV}} = \alpha_{XH}; \quad \beta_{I\text{IV}} = \beta_{II\text{IV}} = \beta_{III\text{IV}} = \beta_{XH}. \end{aligned} \right\} \quad (4.7)$$

Nennt man ferner abkürzend

$$\cos \Theta_{HH} = p; \quad \cos \Theta_{XH} = q, \quad (4.8)$$

so geht (3.3) mit den Spezialisierungen (4.6), (4.7) über in

$$\frac{1}{3} J_4^{(4)} = \alpha_{HH} p^2 + \beta_{HH} p + \alpha_{XH} q^2 + \beta_{XH} q. \quad (4.9)$$

Aus rein geometrischen Gründen besteht nun ersichtlich zwischen  $p$  und  $q$  die Beziehung

$$3q^2 = 1 + 2p. \quad (4.10)$$

Drückt man hierdurch in (4.9) das  $p$  durch  $q$  aus, so kommt

$$\frac{1}{3} J_4^{(4)} = \frac{9}{4} \alpha_{HH} q^4 + (\alpha_{XH} + \frac{3}{2} \beta_{HH} - \frac{3}{2} \alpha_{HH}) q^2 + \left. \begin{aligned} &+ \beta_{XH} q + \frac{1}{4} \alpha_{HH} - \frac{1}{2} \beta_{HH} \end{aligned} \right\} \quad (4.11)$$

Für den Gleichgewichtswinkel ergibt sich aus der Forderung  $dJ_4^{(4)}/dq = 0$  die folgende kubische Gleichung für  $q$ :

$$9 \alpha_{HH} q^3 + (2\alpha_{XH} + 3\beta_{HH} - 3\alpha_{HH}) q + \beta_{XH} = 0. \quad (4.12)$$

Im Spezialfall, daß das AA X ebenfalls ein H-Atom wäre, müßte  $\alpha_{XH} = \alpha_{HH}$ ;  $\beta_{XH} = \beta_{HH}$  sein; und (4.12) hat dann ersichtlich die Lösung

$$q = -\frac{1}{3} \rightarrow \Theta_{XH} = 109,5^\circ \equiv \Theta_{\text{tet}}. \quad (4.13)$$

[Die anderen beiden Lösungen der kubischen Gl. (4.12) sind physikalisch ohne Bedeutung.] Im Falle, daß  $\alpha_{XH} - \alpha_{HH} \neq 0$ ,  $\beta_{XH} - \beta_{HH} \neq 0$ , aber klein sind, weicht die Lösung  $q$  nur wenig von (4.13) ab. Führt man mittels

$$q = -\frac{1}{3} + \eta_{XH} \quad (4.14)$$

eine neue Unbekannte  $\eta_{XH}$  an Stelle von  $q$  in (4.12) ein und streicht alle Glieder mit  $\eta_{XH}^2, \eta_{XH}^3, \dots$  wegen ihrer Kleinheit, so erhält man, nachdem noch die  $\beta_{JK}$  mittels (3.8) durch die  $\gamma_{JK}$  ausgedrückt worden sind:

$$\boxed{\eta_{XH} = \frac{\gamma_{HH} - \gamma_{XH}}{2\alpha_{XH} + 2\alpha_{HH} + 3\gamma_{HH}}}. \quad (4.15)$$

Führt man mittels

$$\Theta_{XH} = \Theta_{\text{tet}} + \delta_{XH} \quad (4.16)$$

( $\cos \Theta_{\text{tet}} = -\frac{1}{3}$ ) die Abweichung  $\delta_{XH}$  des X—C—H-Winkels vom Tetraederwinkel ein, so besteht zwischen  $\delta_{XH}$  und  $\eta_{XH}$  bei Streichung von Gliedern in  $\delta_{XH}^2, \delta_{XH}^3, \dots$  ersichtlich die Beziehung

$$\eta_{XH} = -\sqrt{\frac{8}{9}} \delta_{XH}. \quad (4.17)$$

Um das Vorzeichen und die Größenordnung von  $\eta_{XH}$  zu beurteilen, drücken wir mit der numerischen Annahme (3.11) in (4.15) die  $\gamma$  durch die  $\alpha$  aus:

$$\eta_{XH} \approx \frac{\frac{\alpha_{HH}}{\alpha_{XH}} - 1}{9 \frac{\alpha_{HH}}{\alpha_{XH}} + 6}. \quad (4.18)$$

Da die Energie einer CH-Bindung nach der Theorie proportional den zugehörigen Austauschintegralen  $|N_{\sigma\sigma}|, \dots$  usw. ist, so kann das Verhältnis  $\alpha_{HH}/\alpha_{XH}$  wegen (3.6) grob als das Verhältnis der Energie  $E_{CH}$

einer  $CH$ -Bindung zur Energie  $E_{CX}$  einer  $CX$ -Bindung angesetzt werden. Ferner kann bei diesen groben Annahmen an Stelle von (4.17) die Näherungsgleichung  $\eta_{XH} \approx -\delta_{XH}$  treten. Dann geht (4.18) über in:

$$\delta_{XH} \approx \frac{1 - \frac{E_{CH}}{E_{CX}}}{6 + 9 \frac{E_{CH}}{E_{CX}}} \quad (4.19)$$

Diese Faustregel besagt: Ersetzt man im  $CH_4$  ein  $H$ -Atom durch  $X$ , so wird der  $HCX$ -Winkel gegenüber dem Tetraederwinkel verkleinert (vergrößert), wenn die Energie  $E_{CX}$  der  $CX$ -Bindung kleiner (größer) als die Energie  $E_{CH}$  der  $CH$ -Bindung ist. In Spalte 1 der Tabelle 1 haben wir für eine Reihe von Verbindungen die empirischen Werte  $E_{CH}/E_{CX}$  angegeben. (In der 4. Zeile ist an Stelle von  $C$  der Index  $Si$  gesetzt zu denken.) In der Spalte 2 haben wir auf Grund von (4.19) den theoretischen Wert von  $\delta_{XH}$  angeführt.

In Spalte 3 sind zum Vergleich die gemessenen  $\delta_{XH}$ -Werte nach MILLER, AAMODT, DOUSMANIS, TOWNES und KRAITCHMAN [9] bei den Methylhalogenen und nach BAK, BRUHN und RASTRUP-ANDERSEN [5] bei  $SiH_3Cl$  angegeben.

Tabelle 1

	1	2	3
	$E_{CH}/E_{CX}$	$\delta_{XH}$ aus (4.19)	$\delta_{XH}$ (exp.)
$CH_3Cl$	1,3	$-1,0^\circ$	$-1,0^\circ$
$CH_3Br$	1,6	$-1,7^\circ$	$-1,8^\circ$
$CH_3J$	1,9	$-2,2^\circ$	$-2,0^\circ$
$SiH_3Cl$	0,9	$+0,4^\circ$	$-0,9^\circ$

Die Tatsache, daß die experimentellen Werte bei den Methylhalogenen gut mit den theoretischen Werten übereinstimmen, sollte nicht zu ernst genommen werden, weil erstens beim Übergang von (4.15) zu (4.19) zwei stark vereinfachende Annahmen gemacht wurden. Ferner sind in unserer bisherigen Theorie zwei Effekte vernachlässigt worden, die den genauen Wert des Gleichgewichtswinkels mitbestimmen, nämlich 1. die polaren Terme und 2. die gegenseitige Abstoßung der AA. Nach PENNEY [14] bewirken die Ioneneigenschaften eine Verkleinerung (Vergrößerung) des Winkels zwischen ungleichen (gleichen) AA, während die sterische Abstoßung um so größer ist, je größer die betreffenden AA sind. Im  $CH_3Cl$  würden hiernach die Ioneneigenschaften den  $H-C-X$ -Winkel verkleinern, die sterische Abstoßung jedoch vergrößern. Da sich diese Effekte (wenigstens teilweise) kompensieren, so ist es verständlich, daß unsere Theorie, die nur den Einfluß des Elektronenaufbaus des ZA auf den Gleichgewichtswinkel in Rechnung stellt, bei den Methylhalogenen in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung ist. — Daß unsere Theorie jedoch bei  $SiH_3Cl$  umgekehrtes Vorzeichen für  $\delta_{XH}$  als das Experiment liefert, hat vermutlich seine Ursache darin, daß im  $SiH_3Cl$

alle Kernabstände gegenüber  $\text{CH}_3\text{Cl}$  wesentlich vergrößert sind und daher praktisch keine sterische Abstoßung vorliegt. Hier müßten die Ionen-terme für die Schrumpfung des  $\text{H—Si—X}$ -Winkels verantwortlich gemacht werden.

e) Die Moleküle  $\text{CHX}_3$  lassen sich in analoger Weise behandeln. Man hat nur gegenüber d) die Indizes H und X zu vertauschen und zu beachten, daß  $\Theta_{JK} = \Theta_{KJ}$ ,  $\alpha_{JK} = \alpha_{KJ}$ ,  $\beta_{JK} = \beta_{KJ}$ ,  $\gamma_{JK} = \gamma_{KJ}$  ist. An die Stelle von (4.19) tritt jetzt die rohe Abschätzungsformel

$$\delta_{XH} \approx \frac{\frac{E_{CH}}{E_{CX}} - 1}{9 + 6 \frac{E_{CH}}{E_{CX}}} \quad (4.20)$$

Da nach Tabelle 1 bei den Methylhalogenen stets  $E_{CH}/E_{CX} > 1$ , so sollte hier im Gegensatz zu d) die Winkelabweichung  $\delta_{XH}$  stets *positiv* ausfallen, wenn Ioneneigenschaften und sterische Abstoßung vernachlässigt werden. Daß jedoch erfahrungsgemäß im  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$  die Winkelabweichung  $\delta_{XH} \approx -2^\circ$  beträgt, hat vermutlich seine Ursache darin, daß bei diesen Verbindungen *sowohl* die Ioneneigenschaften *als auch* die sterische Abstoßung eine *Schrumpfung* des Gleichgewichtswinkels  $\Theta_{XH}$  bewirken und daher die durch den Elektronenaufbau des ZA bewirkte Spreizung (4.20) überkompensieren.

Unser Ausdruck (4.15) für die Abweichung vom Tetraederwinkel ist ähnlich gebaut wie PENNEYS Formel mit der Modifikation, daß an die Stelle von PENNEYS *zweifachen* Austauschintegralen bei uns *vierfache* getreten sind. Nach der Theorie von PENNEY ergibt sich ähnlich wie bei uns eine Abweichung von 1 bis  $2^\circ$  vom Tetraederwinkel. Wenn man — was von PENNEY allerdings nicht geschehen ist — das *Vorzeichen* der PENNEYSchen Winkelabweichung nach den gleichen Gesichtspunkten diskutiert\*, wie die Abschätzung unserer  $\gamma_{JK}$  im Abschnitt 4 des mathematischen Anhangs geschieht, so kommt man zum gleichen Ergebnis wie unsere Theorie. Das ist eine weitere Stütze für unsere Hypothese, daß man Gleichgewichtswinkel mit der Näherung der Spinvalenz berechnen darf. Die Unsicherheit in der Anwendung dieser Näherung ist nicht größer als die Unsicherheit, die in PENNEYS Vereinfachungen bestehen, nämlich: Abgesehen von der Streichung höherer Austauschintegrale und aller Überlappingsintegrale legt PENNEY die vier in seinen Betrachtungen vorkommenden RITZ-Parameter durch zwei willkürliche Forderungen fest, deren Einfluß auf den theoretischen Wert des Gleichgewichtswinkels schwer abzuschätzen ist, nämlich 1. durch die Forderung, daß die Achsen der Ein-Elektronen-Eigenfunktionen (1.4) des ZA *exakt* nach den Kernen der zugehörigen AA weisen sollen, und 2. daß im Molekül *exakt* die  $sp^3$ -Konfiguration bestehen soll.

Ein Vergleich mit der Theorie von WALSH [21] ist nicht möglich, weil WALSH vorwiegend *Ioneneigenschaften* in den Kreis seiner Betrachtungen einbezieht. Außerdem ist MOFFITT [10] der Auffassung, daß die Betrachtungen von WALSH nicht schlüssig sind.

\* Diese Diskussion beruht auf dem Umstand, daß  $N_{\sigma\sigma} < \sqrt{3} N_{s\sigma}$ ,  $N_{s\sigma} < \sqrt{3} N_{ss}$ . Hierbei ist zu beachten, daß PENNEY diese Austauschintegrale mit umgekehrten Vorzeichen definiert hat wie wir.



f) Bei den Verbindungen  $CH_2X_2$  nehmen wir an, daß aus Symmetriegründen die vier Winkel  $\Theta_{XH}$  zwischen den H- und X-Atomen untereinander gleich sind. In diesem sog.  $\omega$ -Modell von VAN VLECK sind die Richtungen der beiden X-Atome (I, II) durch folgende Komponenten in kartesischen Koordinaten gegeben:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I: } (\sin \frac{1}{2} \Theta_{XX}, -\cos \frac{1}{2} \Theta_{XX}, 0); \\ \text{II: } (-\sin \frac{1}{2} \Theta_{XX}, -\cos \frac{1}{2} \Theta_{XX}, 0); \end{array} \right\} \quad (4.21)$$

und die Richtungen der beiden H-Atome (III, IV) durch

$$\left. \begin{array}{l} \text{III: } (0, \cos \frac{1}{2} \Theta_{HH}, \sin \frac{1}{2} \Theta_{HH}); \\ \text{IV: } (0, \cos \frac{1}{2} \Theta_{HH}, -\sin \frac{1}{2} \Theta_{HH}). \end{array} \right\} \quad (4.22)$$

Der X—C—H-Winkel  $\Theta_{XH}$  steht hiernach mit dem H—C—H-Winkel  $\Theta_{HH}$  und dem X—C—X-Winkel  $\Theta_{XX}$  in der Beziehung

$$\cos \Theta_{XH} = -\cos \frac{1}{2} \Theta_{HH} \cdot \cos \frac{1}{2} \Theta_{XX}. \quad (4.23)$$

Ferner ist entsprechend (4.7) aus Symmetriegründen

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_{\text{I III}} = \alpha_{\text{I IV}} = \alpha_{\text{II III}} = \alpha_{\text{II IV}} = \alpha_{XH}; \quad \alpha_{\text{I II}} = \alpha_{XX}; \quad \alpha_{\text{III IV}} = \alpha_{HH}; \\ \beta_{\text{I III}} = \beta_{\text{I IV}} = \beta_{\text{II III}} = \beta_{\text{II IV}} = \beta_{XH}; \quad \beta_{\text{I II}} = \beta_{XX}; \quad \beta_{\text{III IV}} = \beta_{HH}. \end{array} \right\} \quad (4.24)$$

Führt man noch die Abkürzungen ein

$$\cos \frac{1}{2} \Theta_{XX} = m, \quad \cos \frac{1}{2} \Theta_{HH} = n, \quad (4.25)$$

so nimmt der allgemeine Energie-Ausdruck (3.3) mit den Spezialisierungen (4.23), (4.24) die Form an:

$$\left. \begin{array}{l} J_4^{(4)} = \alpha_{HH}(4n^4 - 4n^2 + 1) + \beta_{HH}(2n^2 - 1) + \\ \quad + \alpha_{XX}(4m^4 - 4m^2 + 1) + \beta_{XX}(2m^2 - 1) + \\ \quad + 4\alpha_{XH}m^2n^2 - 4\beta_{XH}mn. \end{array} \right\} \quad (4.26)$$

Im Gegensatz zu den Verbindungen  $CH_3X$ ,  $CHX_3$ , bei denen  $J_4^{(4)}$  nur von einem Winkel abhing, ist  $J_4^{(4)}$  jetzt die Funktion zweier (unabhängiger) Winkel  $\Theta_{XX}$ ,  $\Theta_{HH}$  bzw. derer Cosinusse  $m$ ,  $n$ . Die Gleichgewichtskonfiguration des Moleküls ist jetzt durch die beiden Forderungen  $\partial J_4^{(4)} / \partial m = 0$ ,  $\partial J_4^{(4)} / \partial n = 0$  bestimmt:

$$\frac{1}{4} \frac{\partial J_4^{(4)}}{\partial m} = 4\alpha_{XX}m^3 + (\beta_{XX} + 2\alpha_{XH}n^2 - 2\alpha_{XX})m - \beta_{XH}n = 0, \quad (4.27)$$

$$\frac{1}{4} \frac{\partial J_4^{(4)}}{\partial n} = 4\alpha_{HH}n^3 + (\beta_{HH} + 2\alpha_{XH}m^2 - 2\alpha_{HH})n - \beta_{XH}m = 0. \quad (4.28)$$

Dieses Gleichungssystem für  $m$  und  $n$  besitzt im Spezialfall, daß die  $\alpha$  untereinander und die  $\beta$  untereinander gleich sind (Methan), ersichtlich die Lösung

$$m = n = \sqrt{\frac{1}{3}} \rightarrow \Theta_{XX} = \Theta_{HH} = \Theta_{XH} = \Theta_{\text{tet}} = 109,5^\circ. \quad (4.29)$$

Die vier AA sind dann in Form eines regulären Tetraeders angeordnet. Bei der *allgemeinen* Lösung des Gleichungssystems (4.27), (4.28) werden wir uns auf den Fall beschränken, daß sowohl die  $\alpha$  als auch die  $\beta$  untereinander nicht zu stark differieren und deshalb die Lage der vier AA nur wenig von der regulär tetraedrischen abweicht. Entsprechend (4.14) führen wir an Stelle von  $m$  und  $n$  mittels

$$m = \sqrt{\frac{1}{3}} + \xi_{XX}, \quad n = \sqrt{\frac{1}{3}} + \xi_{HH} \quad (4.30)$$

die neuen Variablen  $\xi_{XX}$  und  $\xi_{HH}$  ein und streichen Glieder in  $\xi_{XX}^2, \xi_{XX}^3, \dots, \xi_{HH}^2, \xi_{HH}^3, \dots$  wegen ihrer Kleinheit. Dann gehen (4.27), (4.28) über in

$$\left. \begin{aligned} (2\alpha_{XX} + \frac{2}{3}\alpha_{XH} + \beta_{XX})\xi_{XX} + (\frac{4}{3}\alpha_{XH} - \beta_{XH})\xi_{HH} + \\ + \sqrt{\frac{1}{3}}(\beta_{XX} - \beta_{XH} + \frac{2}{3}\alpha_{XH} - \frac{2}{3}\alpha_{XX}) = 0; \end{aligned} \right\} \quad (4.31)$$

$$\left. \begin{aligned} (2\alpha_{HH} + \frac{2}{3}\alpha_{XH} + \beta_{HH})\xi_{HH} + (\frac{4}{3}\alpha_{XH} - \beta_{XH})\xi_{XX} + \\ + \sqrt{\frac{1}{3}}(\beta_{HH} - \beta_{XH} + \frac{2}{3}\alpha_{XH} - \frac{2}{3}\alpha_{HH}) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.32)$$

Führt man entsprechend (4.16) mittels

$$\Theta_{XX} = \Theta_{\text{tet}} + \delta_{XX}, \quad \Theta_{HH} = \Theta_{\text{tet}} + \delta_{HH} \quad (4.33)$$

die Abweichungen  $\delta_{XX}, \delta_{HH}$  vom Tetraederwinkel ein, so stehen diese Größen mit den  $\xi_{XX}, \xi_{HH}$  in der Beziehung

$$\xi_{XX} = -\sqrt{\frac{1}{6}}\delta_{XX}, \quad \xi_{HH} = -\sqrt{\frac{1}{6}}\delta_{HH}. \quad (4.34)$$

Es wäre selbstverständlich auf elementarem Wege möglich, die vollständige Lösung des linearen Gleichungssystems (4.31), (4.32) für die beiden Unbekannten  $\xi_{XX}, \xi_{HH}$  anzugeben. Diese ist jedoch ziemlich unübersichtlich. Deshalb machen wir folgende Vereinfachung: Da die  $\alpha$  und  $\beta$  gleiches Vorzeichen und gleiche Größenordnung besitzen, so überwiegt in (4.31) der Faktor von  $\xi_{XX}$  den Faktor von  $\xi_{HH}$  ungefähr um einen Faktor 10. Entsprechend überwiegt in (4.32) der Faktor von  $\xi_{HH}$  den Faktor von  $\xi_{XX}$ . Unter der Annahme, daß die von  $\xi_{XX}$  und  $\xi_{HH}$  freien Glieder in (4.31), (4.32) nicht zu nahe bei 0 liegen, darf man in (4.31) das Glied mit  $\xi_{HH}$  und in (4.32) das Glied mit  $\xi_{XX}$  fortlassen. In dieser Näherung ergibt sich als Lösung des Gleichungssystems (4.31),

(4.32), nachdem wiederum die  $\beta$  mittels (3.8) durch die  $\gamma$  ausgedrückt worden sind:

$$\xi_{XX} = -\sqrt{3} \frac{\gamma_{XX} - \gamma_{XH}}{8\alpha_{XX} + 2\alpha_{XH} + 3\gamma_{XX}}, \quad (4.35)$$

$$\xi_{HH} = -\sqrt{3} \frac{\gamma_{HH} - \gamma_{XH}}{8\alpha_{HH} + 2\alpha_{XH} + 3\gamma_{HH}}. \quad (4.36)$$

Der Zähler von (4.36) stimmt ersichtlich mit dem Zähler (4.15) überein. Der Nenner von (4.36) besitzt die gleiche Größenordnung wie der Nenner von (4.15). Daher besitzt  $\xi_{HH}$  (4.36) entgegengesetztes Vorzeichen und gleiche Größenordnung wie  $\eta_{XH}$  (4.15). Deshalb ist  $\xi_{HH} < 0$ , und wie man sich ferner leicht überlegt  $\xi_{XX} > 0$ . Nach (4.34) ist deshalb der H—C—H-Winkel gegenüber dem Tetraederwinkel um ungefähr  $2^\circ$  gespreizt, der X—C—X-Winkel um einen entsprechenden Betrag geschrumpft. Die bei den vorangegangenen Betrachtungen vernachlässigte sterische Abstoßung und die Ioneneigenschaften werden jedoch bestrebt sein, den X—C—X-Winkel zu spreizen, während sich beide Effekte in ihrer Wirkung auf den H—C—H-Winkel (wenigstens teilweise) kompensieren. Auf diese Weise ist es verständlich, daß der beobachtete X—C—X-Winkel in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{J}_2$  ungefähr  $112^\circ$  beträgt.

g) *Zykloparaffine*. Die für  $\text{CH}_2\text{X}_2$  gültigen Rechnungen lassen sich ohne weiteres auf die Zykloparaffine  $(\text{CH}_2)_\nu$ ,  $\nu = 3, 4, 5$  anwenden. Die

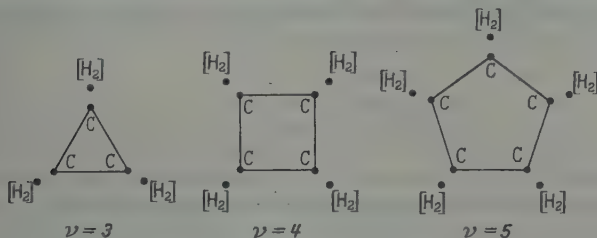


Fig. 2. Die Zykloparaffine  $\nu = 3, 4, 5$

C-Atome liegen im Zyklopropan ( $\nu = 3$ ) an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, im Zyklobutan ( $\nu = 4$ ) an den Ecken eines Quadrats und im Zyklopentan ( $\nu = 5$ ) an den Ecken eines regelmäßigen Fünfecks (Fig. 2). Jedes C-Atom bindet außer den benachbarten beiden C-Atomen des  $\nu$ -Ecks zwei H-Atome, von denen das eine um eine gewisse Strecke senkrecht über, das andere um die gleiche Strecke senkrecht unter dem in Fig. 2 mit  $[\text{H}_2]$  gekennzeichneten Punkt der C-Ebene (= Zeichenebene) liegt.

Die uns interessierende Frage lautet, wie groß diese Strecke — oder anders ausgedrückt, wie groß der H—C—H-Winkel — einer solchen  $\text{CH}_2$ -Gruppe in den verschiedenen Fällen  $\nu = 3, 4, 5$  ist. Zur Beantwortung dieser Frage lösen wir entsprechend dem Vorgehen von COULSON

und MOFFITT [7] aus dem  $6\nu$ -Elektronenproblem des gesamten Moleküls ein Achtelektronenproblem heraus, indem wir das C-Atom einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe als vierwertiges C ansehen, das einerseits die beiden H-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bindet und andererseits mit einer einzigen Einelektronen-Eigenfunktion jedes der beiden benachbarten C-Atome eine  $\sigma$ -Bindung eingeht. Die in unseren Formeln (3.4) verwendeten Eigenfunktionen  $u^{(I)}$ ,  $u^{(II)}$  sollen demnach die beiden Einelektronen-Eigenfunktionen der benachbarten C-Atome, und die Eigenfunktionen  $u^{(III)}$ ,  $u^{(IV)}$  die der beiden H-Atome sein. Auf die genaue Form (Hybridisierungsparameter, Achsenrichtungen) dieser C-Funktionen  $u^{(I)}$ ,  $u^{(II)}$  kommt es beim vorliegenden Problem nicht an, so daß sich eine nähere Diskussion erübrigt.

Dann liegen die gleichen Symmetrieverhältnisse wie im Unterabschnitt f) vor, so daß (4.26) benutzt werden darf. Die Modifikation gegenüber f) besteht jetzt allein darin, daß der  $\text{X}-\text{C}-\text{X}$ -Winkel  $\Theta_{\text{XX}}$ , also das  $m$ , jetzt fest vorgegeben ist, nämlich so wie in den Spalten 1 und 2 der Tabelle 2 angegeben. Der gesuchte Winkel  $\Theta_{\text{HH}}$ , also zufolge (4.25) das gesuchte  $n$  ergibt sich dann aus der kubischen Gl. (4.28).

Diese läßt sich in verhältnismäßig übersichtlicher Form durch folgendes Näherungsverfahren lösen: Nimmt man an, daß die  $\alpha$ ,  $\beta$  nicht zu sehr verschieden sind, so ist der Faktor von  $n$ , nämlich  $\beta_{\text{HH}} + 2\alpha_{\text{XH}}m^2 - 2\alpha_{\text{HH}}$ , mit den in Tabelle 2 angegebenen Werten für  $m$  nahezu 0. Läßt man diesen Faktor in nullter Näherung fort, so lautet die Lösung von (4.28) in nullter Näherung

$$n^{(0)} = \sqrt[3]{\frac{\beta_{\text{XH}}}{4\alpha_{\text{HH}}}} m. \quad (4.37)$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in (4.28) erhält man dann nach der üblichen Methode der Störungsrechnung in nächster Näherung als *Lösung von* (4.28):

$$n = \sqrt[3]{\frac{\beta_{\text{XH}}}{4\alpha_{\text{HH}}}} m - \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{\beta_{\text{XH}}}{4\alpha_{\text{HH}}}} m} \cdot \frac{\beta_{\text{HH}} + 2\alpha_{\text{HX}}m^2 - 2\alpha_{\text{HH}}}{12\alpha_{\text{HH}}}. \quad (4.38)$$

Dieser Ausdruck ist (genau wie der entsprechende Ausdruck von COULSON und MOFFITT) weitgehendst unabhängig von den numerischen

Tabelle 2

$\nu$	1	2	3	4	5
	$\Theta_{\text{XX}}$	$m$	$n$ aus (4.39)	$\Theta_{\text{HH}}$ aus (4.39)	$\Theta_{\text{HH}}$ aus [7]
3	60°	0,866	0,531	115,8°	116°
4	90°	0,707	0,561	111,7°	111°
5	108°	0,588	0,575	109,9°	109,5°

Annahmen über die  $\alpha$  und  $\beta$ . Deshalb war es gerechtfertigt, die Ein-elektronen-Kohlenstoff-Eigenfunktionen  $u^{(I)}$ ,  $u^{(II)}$  nicht genauer zu diskutieren. Die Unabhängigkeit von den  $\alpha$  und  $\beta$  beruht einmal darauf, daß stets der *Quotient* beider Größen auftritt; vor allem aber darauf, daß in der nullten Näherung (4.37) noch die dritte Wurzel aus einem solchen Quotienten gezogen wird. Mit der einfachsten Annahme, daß alle  $\alpha$  und  $\beta$  einander gleich sind, ginge (4.38) über in

$$n = 0,63 \sqrt[3]{m - \frac{0,132}{\sqrt[3]{m}} (2m^2 - 1)} . \quad (4.39)$$

Mit den  $m$ -Werten der Spalte 2 ergibt sich in den Fällen  $v=3, 4, 5$  die in der 3. und 4. Spalte der Tabelle 2 angegebenen numerischen Werte  $n$ ,  $\Theta_{HH}$ . Diese sind in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Rechnungen von COULSON und MOFFITT [7] (Spalte 5) sowie der Messung von BASTIANSEN und HASSEL [6] am Zyklopropan ( $\Theta_{XX} = 118^\circ \pm 2^\circ$ ). Aber auch bei anderen numerischen Annahmen über die  $\alpha, \beta$  würde  $n$  auf jeden Fall *zunehmen*, wenn  $v$  *zunimmt*, also  $m$  nach Spalte 2 *abnimmt*. Das liegt an dem Glied mit  $m^2$ , das in (4.38) mit negativem Vorzeichen auftritt und das schneller variiert als die übrigen Glieder, in denen  $m$  auftritt, weil  $m$  hier nur in der langsam veränderlichen dritten Wurzel auftritt.

Es ist bemerkenswert, daß wir von einer Näherung her, welche die von COULSON und MOFFITT verwendeten Begriffe wie Hybridisierung, „bananas“ und „bent“ nicht verwendet, bei der Beurteilung des H-C-H-Winkels in den Zykloparaffinen praktisch zu den gleichen Ergebnissen gelangten wie COULSON und MOFFITT. Das ist ein weiteres Argument für unsere Arbeitshypothese, daß zur Beurteilung von Gleichgewichtswinkeln die Spinvalenz mit dem gleichen Ausmaß von Berechtigung verwendet werden darf wie die lokalisierte Valenz. Wegen der Vorteile, welche die Näherung der Spinvalenz bietet, vgl. §1. Die dort vermerkte willkürliche Forderung von COULSON und MOFFITT besteht darin, die Einelektronen-Eigenfunktionen des zentralen C-Atoms aufeinander *orthogonal* anzunehmen. Andererseits muß betont werden, daß für die Beurteilung von *Bindungsenergien* die von COULSON und MOFFITT verwendete Näherung der lokalisierten Valenz *besser* geeignet ist als die Spinvalenz (vgl. §2).

## Mathematischer Anhang

### 1. Die Energie des $H_2S$ -Moleküls als Funktion der Matrixelemente

Führt man über die in (II; 4.4), (II; 4.5) definierten Bezeichnungen hinaus noch die folgenden Matrixelemente ein

$$\left. \begin{aligned} p &= \langle u v a b \rangle, & q &= \langle v u b a \rangle, & r &= \langle u v b a \rangle = t = \langle v u a b \rangle; \\ \sigma &= \int a u d\tau = \int b v d\tau, & \pi &= \int a v d\tau = \int b u d\tau, \end{aligned} \right\} \quad (a, 1)$$



so erhält man mit den auf den S. 551 und 552 angegebenen Streichungen

$$\frac{1}{16} H_{AA} = -\frac{\varepsilon}{2} + 2(au) - (av) + p + q - r, \quad (\text{a, 2})$$

$$\frac{1}{16} S_{AA} = 1 + 2\sigma^2 - \pi^2, \quad (\text{a, 3})$$

$$\frac{1}{48} H_{BB} = -\varepsilon + (au) + (av) + p + q - 2r, \quad (\text{a, 4})$$

$$\frac{1}{48} S_{BB} = 1 + \sigma^2 + \pi^2. \quad (\text{a, 5})$$

Gegenüber [2] verschwinden die Terme  $k, l, m$ , weil wir hier die Eigenfunktionen des ZA als *streng orthogonal* angenommen hatten ( $\vartheta' = 0$ ). Neu hinzutreten sind die vierfachen Austauschintegrale  $p, q, r, t$  sowie die Überlappingsintegrale  $\sigma, \pi$ , die in der damaligen Näherung vernachlässigbar waren.

## 2. Die Matricelemente des $H_2S$ -Moleküls als Funktion der geometrischen Parameter $R$ und $\vartheta$

Mit den in (3.4) definierten zwischenatomaren Austauschintegralen  $N_{\sigma\sigma}, N_{\pi\pi}$  und dem in (2.5) definierten Überlappingsintegral  $S$ , die nur vom Abstände  $R$ , aber nicht vom Winkel  $\vartheta$  abhängen, erhält man bei kleinem  $\vartheta$ :

$$p = 2S^2 [N_{\sigma\sigma} + \vartheta^2 (N_{\pi\pi} - 2N_{\sigma\sigma})], \quad (\text{a, 6})$$

$$q = 2S^2 N_{\pi\pi} \vartheta^2, \quad (\text{a, 7})$$

$$r = t = 2S^2 (N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi}) \vartheta^2, \quad (\text{a, 8})$$

$$\sigma^2 = S^2 (1 - \vartheta^2), \quad (\text{a, 9})$$

$$\pi^2 = S^2 \vartheta^2. \quad (\text{a, 10})$$

Der Platzersparnis halber führen wir die Zwischenrechnung nicht durch, weil diese ganz analog der Berechnung der zweifachen Austauschintegrale ( $au$ ) usw. verläuft. Bei der Berechnung der zweifachen Austauschintegrale heben sich bekanntlich näherungsweise alle Terme des HAMILTON-Operators bis auf vier fort [vgl. den Wert  $N_{\sigma\sigma}$  in (3.4)]. Die Modifikation bei der Berechnung der vierfachen Austauschintegrale  $p, q, r, t$  besteht darin, daß sich alle Terme des HAMILTON-Operators bis auf acht (näherungsweise) kompensieren. Dieser Umstand hat die Faktoren 2 in (a, 6), (a, 7), (a, 8) zur Folge und ist zum Teil die Ursache dafür, daß die vierfachen Austauschintegrale unter Umständen eine merkliche Rolle in der Quantenchemie spielen können, wie im §2 gezeigt wurde. Durch Einsetzen der Werte (a, 6) bis (a, 10) und (II; 4.9) in (a, 2) bis (a, 5) erhält man (2.1) bis (2.4).

## 3. Berechnung des vierfachen verallgemeinerten Austauschintegrals (3.2) im realen Molekül

Zunächst darf mit der in (IV, §3) gegebenen Begründung der  $\underline{H}$ -Operator durch eine Funktion  $F$  der Koordinaten ersetzt werden. Ferner bezeichnen wir abweichend von [4] die Eigenfunktionen der vier AA mit  $u^{(I)}, u^{(II)}, u^{(III)}, u^{(IV)}$ , so

daß zufolge (IV; 2.3) die in (3.2) auftretende Determinante  $A_{5678}$  des Außensystems lautet:

$$A_{5678} = \begin{vmatrix} u_5^{(I)} & u_5^{(II)} & u_5^{(III)} & u_5^{(IV)} \\ u_6^{(I)} & u_6^{(II)} & u_6^{(III)} & u_6^{(IV)} \\ u_7^{(I)} & u_7^{(II)} & u_7^{(III)} & u_7^{(IV)} \\ u_8^{(I)} & u_8^{(II)} & u_8^{(III)} & u_8^{(IV)} \end{vmatrix}.$$

(Untere Indizes bezeichnen stets die Nummern der Elektronen.)

Man denke sich nun die beiden in (3.2) auftretenden Determinanten  $A_{5678} \cdot A_{3478}$  des Außensystems nach dem LAPLACESchen Entwicklungssatz ausmultipliziert. Mit der in (IV; §4b) gegebenen Begründung (Vernachlässigung der direkten Wechselwirkung der AA, die später nachträglich in Rechnung gestellt wird) lassen wir hierbei alle Glieder fort, in denen mindestens einmal der gleiche Elektronenindex bei verschiedenen AA steht. Dann kommt:

$$A_{5678} \cdot A_{3478} = T_{I\text{II}} + T_{I\text{III}} + T_{I\text{IV}} + T_{\text{IIIII}} + T_{\text{IIIV}} + T_{\text{IIIV}}, \quad (\text{a, } 12)$$

wobei beispielsweise

$$T_{I\text{II}} = \left[ (u_7^{(\text{III})})^2 (u_8^{(\text{IV})})^2 + (u_8^{(\text{III})})^2 (u_7^{(\text{IV})})^2 \right] \times \\ \times (u_3^{(\text{I})} u_4^{(\text{II})} - u_4^{(\text{I})} u_3^{(\text{II})}) \cdot (u_5^{(\text{I})} u_6^{(\text{II})} - u_6^{(\text{I})} u_5^{(\text{II})}) \cdot \quad \left. \vphantom{\left[ (u_7^{(\text{III})})^2 (u_8^{(\text{IV})})^2 + (u_8^{(\text{III})})^2 (u_7^{(\text{IV})})^2 \right]} \right\} \quad (\text{a, } 13)$$

Entsprechend der Zerlegung (a, 12) in sechs Summanden setzt sich dann auch der gesamte Ausdruck (3.2) aus sechs Summanden zusammen:

$$J_4^{(4)} = J_{I\text{II}} + J_{I\text{III}} + J_{I\text{IV}} + J_{\text{IIIII}} + J_{\text{IIIV}} + J_{\text{IIIV}}, \quad (\text{a, } 14)$$

von denen wir aus Symmetriegründen nur einen einzigen, beispielsweise  $J_{I\text{II}}$ , zu berechnen brauchen:

$$J_{I\text{II}} = \int F Z_{1234} \cdot Z_{1256} \cdot T_{I\text{II}} d\tau; \quad d\tau = d\tau_1 \dots d\tau_8. \quad (\text{a, } 15)$$

Multipliziert man die Klammern von  $T_{I\text{II}}$  (a, 13) aus, so erhält man  $2 \cdot 2 \cdot 2 = 8$  Terme, die (nach Umnummerierung der Elektronenindizes) den gleichen Anteil bei der Integration liefern:

$$J_{I\text{II}} = 8 \cdot \int F Z_{1234} Z_{1256} (u_7^{(\text{III})})^2 (u_8^{(\text{IV})})^2 u_3^{(\text{I})} u_4^{(\text{II})} u_5^{(\text{I})} u_6^{(\text{II})} d\tau. \quad (\text{a, } 16)$$

Entsprechend (IV; §4) brauchen auch im *realen* Molekül bei der Integration über  $d\tau = d\tau_1 \dots d\tau_8$  nur solche Konfigurationen betrachtet zu werden, bei denen Elektron 1 und 2 sich beim ZA, Elektron 7 beim AA III und Elektron 8 beim AA IV befinden. Dann heben sich diejenigen Anteile des Energieausdrucks  $F$  näherungsweise fort, welche die Koordinaten der „festen“ Elektronen 1, 2, 7, 8 enthalten.

Die Integration über  $d\tau_7 \cdot d\tau_8$  ergibt nun aus Normierungsgründen den Faktor 1. Setzt man zufolge [I] bzw. zufolge (IV; Tabelle 1, Spalte  $sp^3$ ) den Wert

$$Z_{1234} = \left\{ \sqrt{\frac{9}{8}} f(r_1) f(r_2) f(r_3) f(r_4) \times \right. \\ \left. \times \left\{ \frac{g(r_1)}{f(r_1)} (r_2^0 [r_3^0 r_4^0]) - \frac{g(r_2)}{f(r_2)} (r_3^0 [r_4^0 r_1^0]) + \frac{g(r_3)}{f(r_3)} (r_4^0 [r_1^0 r_2^0]) - \frac{g(r_4)}{f(r_4)} (r_1^0 [r_2^0 r_3^0]) \right\} \right\} \quad (\text{a, } 17)$$

für  $Z_{1234}$  bzw.  $Z_{1256}$  in (a, 16) ein, so läßt sich, da  $F$  von Koordinaten der Elektronen 1 und 2 nicht mehr abhängt (dieses verkürzte  $F$  hatten wir in [4] mit  $F^+$  bezeichnet),

die Integration über  $d\tau_1 d\tau_2$  sofort ausführen und ergibt die sog. *Dichtematrix zweiter Ordnung des ZA*  $\varrho(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4 | \mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6)$ :

$$\begin{aligned} \frac{8}{9} \int Z_{1234} \cdot Z_{1256} d\tau_1 d\tau_2 = & \frac{8}{9} \varrho(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4 | \mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6) = \frac{8}{9} ([\mathbf{r}_3^0 \mathbf{r}_4^0] [\mathbf{r}_5^0 \mathbf{r}_6^0]) f(\mathbf{r}_3) f(\mathbf{r}_4) f(\mathbf{r}_5) f(\mathbf{r}_6) + \\ & + \frac{8}{9} (\mathbf{r}_4^0 \mathbf{r}_6^0) g(\mathbf{r}_3) g(\mathbf{r}_5) f(\mathbf{r}_4) f(\mathbf{r}_6) + \frac{8}{9} (\mathbf{r}_3^0 \mathbf{r}_5^0) g(\mathbf{r}_4) g(\mathbf{r}_6) f(\mathbf{r}_3) f(\mathbf{r}_5) - \\ & - \frac{8}{9} (\mathbf{r}_4^0 \mathbf{r}_5^0) g(\mathbf{r}_3) g(\mathbf{r}_6) f(\mathbf{r}_4) f(\mathbf{r}_5) - \frac{8}{9} (\mathbf{r}_3^0 \mathbf{r}_6^0) g(\mathbf{r}_4) g(\mathbf{r}_5) f(\mathbf{r}_3) f(\mathbf{r}_6). \end{aligned} \quad (a, 18)$$

Durch Einsetzen von (a, 18) in (a, 16) [wo  $F$  jetzt auch durch  $F^+ \equiv F^+(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6)$  zu ersetzen ist] ergibt sich

$$J_{\text{II}} = 8 \int F^+ \varrho(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4 | \mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6) u_3^{(\text{I})} u_4^{(\text{II})} u_5^{(\text{I})} u_6^{(\text{II})} d\tau_3 d\tau_4 d\tau_5 d\tau_6. \quad (a, 19)$$

Die Integration (a, 19) läßt sich nach dem bekannten Verfahren von VAN VLECK und SHERMAN [20] ausführen mit dem Ergebnis (3.3) bis (3.7). Hierbei haben wir in (3.3) alle von den Winkeln  $\Theta_{JK}$  unabhängige additiven Glieder fortgelassen, weil sie für das Problem der Valenzwinkel ohne Bedeutung sind.

#### 4. Die Größenordnung der $\gamma_{JK}$

a) *Aufgelockertes Molekül.* Mit der Annahme c) des §3 und der Voraussetzung, daß das ZA größer ist als die AA, sind die in (3.4), (3.5) auftretenden Produkte  $f(\mathbf{r}_i) u_i^{(J)}$  nur in Nähe des Kernes  $J$  wesentlich  $\neq 0$ , d. h. für  $y_i/r_i \approx 1$ . Setzt man daher in (3.4), (3.5)  $y_i/r_i = 1$  und beschränkt sich zufolge der Annahme b) des §3 auf den Fall  $f(r) = g(r)$ , so käme zunächst im *aufgelockerten Molekül*:

$$N_{\sigma\sigma}^{(a)} = \sqrt[3]{3} N_{\sigma\sigma}^{(a)} \quad (a, 20); \quad S_{\sigma}^{(a)} = \sqrt[3]{3} S_{\sigma}^{(a)}. \quad (a, 21)$$

Ferner ist in dem nach Obigem maßgeblichen Integrationsgebiet bei den vergrößerten Kernabständen sicher  $x_i/r_i \approx 0$ , so daß  $|N_{\pi\pi}| \ll |N_{\sigma\sigma}|$ ,  $|N_{\sigma\sigma}|$  und daher im *aufgelockerten Molekül*

$$N_{\pi\pi}^{(a)} = 0 \quad (a, 22)$$

zu setzen ist. Durch Einsetzen von (a, 20), (a, 21), (a, 22) in (3.9) erkennt man, daß im *aufgelockerten Molekül*

$$\gamma_{JK}^{(a)} = 0 \quad (a, 23)$$

ist. Durch Einsetzen von (a, 23) in (3.8) folgt dann ferner für das *aufgelockerte Molekül*:

$$\beta_{JK}^{(a)} = \frac{2}{3} \alpha_{JK}^{(a)}. \quad (a, 24)$$

Mit der Annahme a) des §3 sind alle  $\alpha_{JK}^{(a)}$  untereinander gleich. Deshalb erhält man durch Einsetzen von (a, 24) in (3.3) bis auf einen belanglosen Faktor die folgende Winkelabhängigkeit von  $J_4^{(4)}$  im *aufgelockerten Molekül mit lauter gleichen AA*:

$$J_4^{(4)} = \sum_{J < K} (\cos^2 \Theta_{JK} + \frac{2}{3} \cos \Theta_{JK}). \quad (a, 25)$$

Diese stimmt — wie es sein muß — bis auf die Bezeichnungsweise mit der in (IV, Tabelle 3, Spalte  $s\phi^3$ ) angegebenen Winkelabhängigkeit überein.

b) *Im realen Molekül* sind die Quotienten  $S_{\sigma}/S_s$  und  $N_{\sigma\sigma}/N_{s\sigma}$  wesentlich kleiner als  $\sqrt[3]{3}$ , und  $N_{\pi\pi} > 0$  von der Größenordnung  $-\frac{1}{3} N_{\sigma\sigma}$ , weil im *realen Molekül* einerseits  $f(r) \neq g(r)$  und andererseits die Produkte  $f(\mathbf{r}_i) \cdot u_i^{(J)}$  auch in weiteren Gebieten außerhalb der Kernverbindungsline von Null verschieden sind. Wenn man daher die plausiblen numerischen Annahmen

$$S_s/S_{\sigma} \approx \sqrt[3]{\frac{2}{3}}; \quad N_{s\sigma} \approx \sqrt[3]{\frac{2}{3}} (N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi}) \quad (a, 26)$$

macht, so wird nach (3.6), (3.9) größenordnungsmäßig

$$\gamma_{JK}/\alpha_{JK} \approx \frac{1}{3}, \quad (a, 27)$$

wie in (3.11) angegeben wurde. Der relative Fehler bei dieser Beurteilung des Quotienten  $\gamma_{JK}/\alpha_{JK}$  ist sehr hoch. Denn  $\gamma_{JK}$  ist nach (3.9), (a, 23) die Differenz mehrerer großer Terme, die sich im aufgelockerten Molekül völlig, im realen Molekül zum größten Teil kompensieren. Der genaue Wert des Quotienten (a, 27) kann deshalb erst nach umfangreichen numerischen Rechnungen angegeben werden.

### Literatur

- [1] ARTMANN, K.: Z. Naturforsch. **1**, 426 (1946). — [2] ARTMANN, K.: Z. Physik **137**, 137 (1954). — [3] ARTMANN, K.: Z. Physik **141**, 445 (1955). — [4] ARTMANN, K.: Z. Physik **142**, 518 (1955). — [5] BAK, B., J. BRUHN and J. RASTRUP-ANDERSEN: J. Chem. Phys. **21**, 752 (1953). — Acta chem. scand. (Copenh.) **8**, 367 (1954). — [6] BASTIANSEN, O., u. O. HASSEL: Tidsskr. Kjem. Bergv. Met. **6**, 71 (1946). — [7] COULSON, C. A., and W. MOFFITT: J. Chem. Phys. **15**, 151 (1947). — Phil. Mag. **40**, 1 (1949). — [8] HEITLER, W., u. G. RUMER: Z. Physik **68**, 12 (1931). — [9] MILLER, S. L., L. C. AAMODT, G. DOUSMANIS, C. H. TOWNES and J. KRAITCHMAN: J. Chem. Phys. **20**, 1112 (1952). — [10] MOFFITT, W.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **202**, 549 (1950). — [11] MULLIKEN, R. S., A. RIEKE, D. ORLOFF and H. ORLOFF: J. Chem. Phys. **17**, 1248 (1949). — [12] NORDHEIM-PÖSCHL, G.: Ann. Phys. (5) **26**, 258, 281 (1936). — [13] PAULING, L.: J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367 (1931). — Phys. Rev. **37**, 1185 (1931). — The Nature of the Chemical Bond. New York 1939. — [14] PENNEY, W. G.: Trans. Faraday Soc. **31**, 734 (1935). — [15] PREUSS, H.: Z. Naturforsch. **10a**, 52 (1955). — [16] SLATER, J. C.: Phys. Rev. **37**, 481 (1931); **38**, 1109 (1931). — [17] SLATER, J. C.: J. Chem. Phys. **19**, 220 (1951). — Rev. Mod. Phys. **25**, 199 (1953). — [18] VLECK, J. H. VAN: J. Chem. Phys. **1**, 219 (1933). — [19] VLECK, J. H. VAN: Phys. Rev. **49**, 232 (1936). — [20] VLECK, J. H. VAN, and A. SHERMAN: Rev. Mod. Phys. **7**, 161 (1935). — [21] WALSH, A., D.: Faraday Soc. Disc. **2**, 18 (1947).

STERLING  
CHEMISTRY  
LIBRARY

From the Chemistry Department, University of Delhi, Delhi, India

## Surface Dependence of JOSHI effect in Water Vapour under Low Frequency Electric Discharge

By

B. D. KHOSLA, H. C. GAUR and N. A. RAMAIAH \*

With 7 figures in the text

(Eingegangen am 31. Oktober 1955)

Detailed investigations on the dependence of the JOSHI effect ( $\pm \Delta i$ ) on the nature of the electrode surface were reported.  $\Delta i$  in water vapour could not be detected in vessels of which the free alkali existing on the electrode surface was removed by acid treatment. Photo-suppression of the current ( $-\Delta i$ ) could be initiated by films like KCl, NaCl, NaOH, etc. deposited or produced on glass surface during continued exposure to discharge.  $-\Delta i$  was linearly variant with the surface area exposed to light; the slope of the line was altered appreciably by a change in the nature of the electrode surface. Detailed studies with films like KCl,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  not only revealed the significance of the polar nature of the films, but also indicated the prominent role of the dissociation-recombination processes ( $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}$ ) occurring on the electrode surface, in controlling the magnitude and even the sign of the effect  $\Delta i$ . Remarkably enough, when the surface reaction was inhibited, an increase of the current under light, referred to as  $+\Delta i$ , was noticed.

In the previous communication [60], it has been reported that the phenomenon called JOSHI effect [48] ( $\Delta i$ ) which involves a variation under light of the discharge current  $i$  in a low frequency electric discharge, is markedly influenced by the nature of the electrode surface, especially by the changes brought out thereon by "ageing" [21] viz. continued exposure of the system to discharge at a fixed applied potential. This last is found [43], [63] to initiate or/and produce maximum  $\Delta i$  characteristic of the system. That is, in freshly prepared vessels the effect of external radiation on the conductivity was negligible; when the system was "aged" under discharge, it became very susceptible to light: exposure to radiation decreased markedly the discharge current to give negative effect  $-\Delta i$  (vide infra). From this pronounced influence of "ageing" on the production of the phenomenon in gases and vapours like iodine vapour [52] in which no permanent decomposition under electron impact can be expected, it is inferred [22], [51] that the effect  $-\Delta i$  is essentially surface dependent [9]. That the electrode surface of the discharge tube does not remain inactive but plays a prominent role in the production of  $-\Delta i$  [8], [11], has been

\* Present address: Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur, India.



deduced from the influence on  $-\Delta i$  of deposition on the electrode surface of certain films like KCl, etc. [64]. Employing a method of scanning, AGASHE [1] recently observed on the other hand that the positive column of the discharge was important in determining the magnitude of  $-\Delta i$ . In view of these inconsistent data, it was felt desirable to investigate in some detail the dependence of  $\Delta i$  on the electrode surface or the homogeneous gas phase. The present communication reports these studies on  $\Delta i$  in water vapour.

## § 1. Experimental

The experimental arrangement and the electrical circuit employed in the present investigation were the same as described in the earlier communication [60]: SIEMEN'S type ozonisers and cylindrical tubes with external sleeve electrodes such as used by WIEDEMANN and EBERT [65] were employed. These are specially favoured in the present studies since these do not possess in contact with the gas any metal surface which is known to complicate the results on the disappearance of gas under discharge and the allied phenomena [20], [44]. Some of the discharge tubes (type *A*) were treated with chromic acid and washed thoroughly with boiling distilled water; these are referred to as acid treated discharge tubes. The others (type *B*) were not treated likewise and were used as prepared from the available glass tubing; these are called untreated discharge tubes. Some of the acid treated vessels were coated with the following films: ( $A_1$ ) KCl, ( $A_2$ )  $H_3PO_4$  and ( $A_3$ )  $Al_2O_3$ . For  $A_1$  and  $A_2$ , the vessels were rinsed with 3*N* solution of KCl and  $H_3PO_4$  respectively and later dried under vacuum. For  $A_3$  the following procedure was adopted: Freshly prepared  $Al(OH)_3$  was deposited on the annular walls of the discharge tube which was heated in an electric furnace maintained at 300° C [62].

The discharge tubes were filled at a desired pressure with water vapour obtained from a reservoir containing twice distilled pure water and connected to the bottom of the discharge tubes. The pressure inside the vessels could be readily adjusted by varying the temperature of the reservoir. The other details of the experimental technique regarding the measurement of the phenomenon  $\Delta i$ , were given in the previous communication [60].

## § 2. Results

*§ 2.1. Influence of acid treatment.* Fig. 1 gives a typical series of results on the potential variation of the discharge current in dark and under light and of JOSHI effect in an untreated discharge tube (*B*). At 0.42 kV the system, due to the dielectric breakdown of the medium, exhibited a marked increase of the conductivity, accompanied by the

production of self-sustaining current pulses on otherwise smooth sinusoidal current trace (Fig. 2a). The potential 0.42 kV corresponded to the onset of the selfmaintained discharge and was therefore referred to as the threshold potential ( $V_m$ ) of the selfmaintained region of the discharge under investigation. Further, it was interesting to note that the negative effect  $-\Delta i$  was observable only above  $V_m$ , i.e., in the selfmaintained region of the discharge. Below  $V_m$ , the effect of external light on the discharge was negligible, while at  $V_m$  or at  $V > V_m$ ,

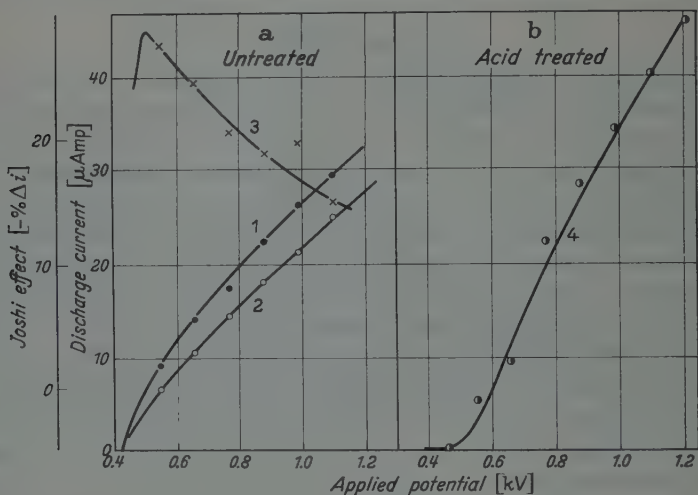


Fig. 1 a and b. Potential variation of Joshi effect in (a) untreated and (b) acid treated discharge tubes.  $P_{H_2O} = 9.5$  mm Hg ( $28^\circ\text{C}$ ); current measuring instrument-microammeter

the same decreased the discharge current appreciably (cf. curves 1 and 2, Fig. 1); this was accompanied by the diminution of the heights of the pulses observed on the oscillograph (Fig. 2a). A careful examination of the oscillograms revealed, that at  $V_m$  only certain long pulses were observed [11], [26], [56] external light inhibited these pulses and interestingly enough, produced or initiated a few short pulses (Fig. 2, a and b). The production of these short pulses under light was referred to as positive effect [27], [50] while the inhibition of the longer ones, as negative effect; the resultant of the negative and positive effects was observed by the microammeter or other instruments employed for the measurement of the rms value of the current. Under conditions disfavours  $-\Delta i$ , the initiation under light of shorter pulses was exhibited as a rise in the current  $i$ , viz.  $+\Delta i$  [45] (vide infra). The details of the mechanisms for the production of pulses of differential amplitude have been given elsewhere [28], [29]; and are not reiterated here since these are not significant for the point under consideration.

The data in Fig. 1a further showed that the effect  $-\Delta i$  was maximum at  $V_m$  and decreased with increase of applied potential (cf. curve 3); this appeared to be a characteristic of the phenomenon [46].

It was interesting to compare the data in Fig. 1a with those in Fig. 1b; in this last, curve 4 represents the potential variation of the discharge current in dark and under light in a freshly prepared acid treated discharge tube (A). Remarkably enough, the action of light on  $i$  was negligible; no JOSHI effect could be noticed. In adsorption and other studies related with glass surface [12], [18], [34] the chromic acid treatment was employed for the removal of free alkali from the surface. *Ceteris paribus*, this process causing a slight change in the nature of the surface altered markedly the phenomenon  $\Delta i$ .

### § 2.2. Influence of "ageing".

The data in Fig. 3 show the effect on  $-\Delta i$  of "ageing" the system under discharge due to a fixed potential, 1.10 kV. The negative effect  $-\Delta i$  observed to the extent of 16% at 1.10 kV in the freshly prepared untreated discharge tube (B) increased progressively with time of exposure to discharge (curve 1, Fig. 3); thus, e.g.,  $-\Delta i$  corresponded to 17.8 and 35.0 % current reduction

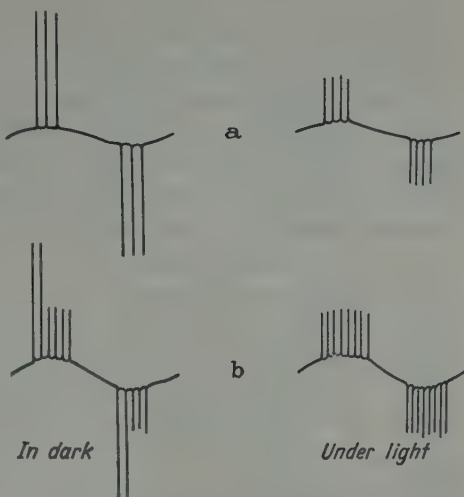


Fig. 2 a and b. Oscillograms representing the current structure of a low frequency electric discharge in water vapour at (a) 0.60 and (b) 0.80 kV

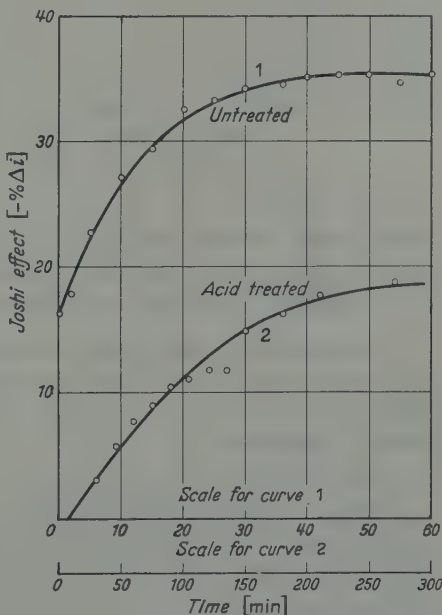


Fig. 3. Influence of "ageing" on Joshi effect in water vapour  $P_{H_2O} = 9.5$  mm Hg ( $28^\circ\text{C}$ )

at 2 and 40 min. of "ageing". Further "ageing" had little effect on the magnitude of  $-\Delta i$  (cf. Fig. 3).

In the acid treated discharge tube, the effect  $-\Delta i$  could be initiated by "ageing" the system for about 30 min. at 1.10 kV; it increased then progressively and attained saturation with further "ageing" (cf. curve 2, Fig. 3). The time found necessary to develop the maximum  $-\Delta i$  in acid treated vessel (A) was much greater than that for the untreated vessel (B); they were of the order of 250 and 45 min. respectively for A and B. This

time development of  $-\Delta i$  with "ageing" appeared to be permanent in the sense that when the discharge was discontinued and tested after a rest period of 10 hrs., the same magnitude of the effect  $-\Delta i$  (e.g. 35% current reduction in B) could be noticed.

It was instructive to consider from Fig. 4 that the rate of increase of  $-\Delta i$  with time ( $t$ ) follows a simple relationship

$$-\Delta i = k t^{1/m} \quad (1)$$

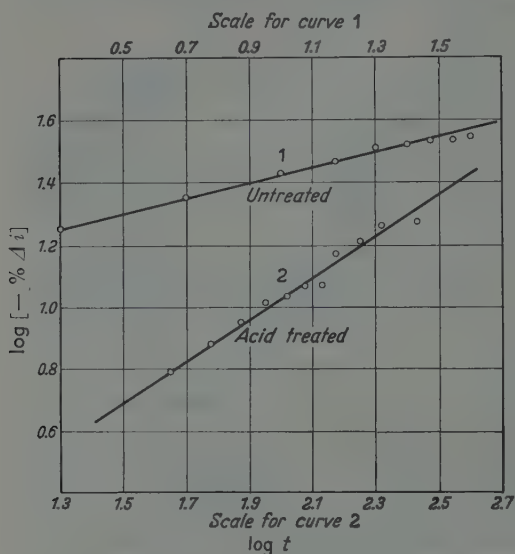


Fig. 4. Variation of  $\log(-\% \Delta i)$  with  $\log t$  in water vapour

(where  $k$  and  $m$  are constants), as indicated by the linear graphs obtained when  $\log(-\% \Delta i)$  was plotted against  $\log t$  (cf. curves 1 and 2 for untreated and acid treated vessels, Fig. 3). The same equation holds good for the data in oxygen, chlorine and iodine.

§ 2.3. *Effect of surface films.* Table 1 gives a typical series of data on JOSHI effect in KCl,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  coated discharge tubes; in column 2, the results in blank vessels (A) were also included for purposes of comparison.

It was of interest to note that unlike in acid treated discharge tubes, the effect  $-\Delta i$  could be detected with negligible "ageing" in KCl coated vessels (cf. Table 1). The dependence on some amount of "ageing" of the inception of  $-\Delta i$  in acid treated vessels and its ready occurrence in discharge tubes of which the electrodes contain coating materials like KCl, suggest that effect of "ageing" under discharge and that of the deposition of the surface compound are essentially similar

Table 1. Influence of Surface films on JOSH1 effect in water vapour. Pressure of water vapour = 11.5 mm Hg (28° C)

Applied voltage kV (1)	Blank (2)	KCl coated			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coated (6)
		Before "ageing" (3)	After 30 min. "ageing" (4)	After long "ageing" (5)	
0.55	$i_D$	7.0	4.6	5.4	8.3
	$i_L$	1.6	3.5	3.9	1.4
	% $\Delta i$	-77.1	-23.9	-27.3	-83.1
0.66	$i_D$	13.0	8.0	8.2	18.0
	$i_L$	7.3	6.2	6.2	2.8
	% $\Delta i$	-43.8	-22.5	-24.4	-84.5
0.77	$i_D$	16.9	10.3	11.0	22.2
	$i_L$	12.7	7.9	8.2	9.8
	% $\Delta i$	-24.9	-23.5	-25.5	-55.9
0.88	$i_D$	20.4	12.9	13.3	26.4
	$i_L$	17.8	10.6	10.0	16.0
	% $\Delta i$	-12.7	-22.5	-24.8	-39.4
0.99	$i_D$	24.1	15.3	16.5	31.6
	$i_L$	20.7	11.6	12.6	22.0
	% $\Delta i$	-14.1	-24.2	-23.6	-30.4
1.10	$i_D$	27.4	17.8	18.4	34.5
	$i_L$	25.6	14.2	13.9	27.5
	% $\Delta i$	-6.6	-20.2	-25.3	-20.3
1.21	$i_D$	31.3	19.5	21.7	37.5
	$i_L$	28.7	15.1	16.5	31.6
	% $\Delta i$	-8.6	-22.6	-24.0	-16.0

*H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> coated discharge tube*

Applied kV	0.55	0.58	0.60	0.63	0.65	0.70	0.75	0.80
$i_D$	1.5	2.0	2.2	3.2	6.0	9.8	14.0	19.0
$i_L$	1.7	2.9	3.8	4.3	6.9	10.4	14.9	20.5
% $\Delta i$	+13.3	+45.0	+72.7	+34.4	+15.0	+14.4	+6.4	+7.9

$i_D$  = current in dark;  $i_L$  = current under light (in microamperes); %  $\Delta i$  =  $100(i_L - i_D)/i_D$ .

(vide infra). In this connection it may be recalled that  $-\Delta i$  was also detected with no "ageing" in untreated vessels (§ 2.2); this may be attributed to the presence of free alkali on glass surface.

The influence of "ageing" on  $-\Delta i$  in the KCl coated vessels (*A*) was similar to that observed in (*B*), viz. to enhance  $-\Delta i$  numerically to a maximum. Thus, at 0.77 kV,  $-\Delta i$  was 23 and 37.6 before and after "ageing" for 30 min. (ct. Table 1); it is attributable to the production under "ageing" of alkali (vide infra) on the *vacant* places of the surface. The maximum effect that could be detected in  $A_1$  after



long "ageing" was as much as 84% current suppression (cf. column 5, Table 1; curve 2, Fig. 5). It was instructive to note from the data in Fig. 5, the comparative influence on the phenomenon  $\Delta i$  of surface films. *Ceteris paribus*,  $-\Delta i$  was in the order: KCl ( $A_1$ ) > blank ( $A$ ) >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $A_3$ ). Thus at 0.77 kV,  $-\Delta i$  was 55.9 ( $A_1$ ), 24.9 ( $A$ ) and 6.7 ( $A_3$ ).  $-\Delta i$  could not be detected in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $A_2$ ); on the other

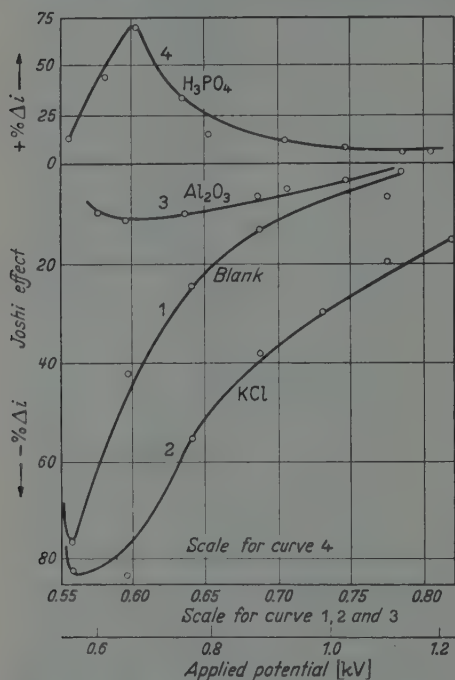


Fig. 5. Variation of Joshi effect with the nature of electrode surface altered by different films.  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 11.5 \text{ mm Hg}$  ( $28^\circ\text{C}$ )

from the data in Fig. 6 that an increase in the surface area ( $S$ ) exposed to light enhances the magnitude of the effect  $-\Delta i$ . Further,  $-\Delta i$  was, remarkably enough, a linear function of  $S$  (cf. Fig. 6). It may be noted that during irradiation of  $S$ , a certain amount of the gas besides the glass surface is also irradiated; it is therefore not possible to infer from the data in Fig. 6 that the surface and not the homogeneous gas phase, is responsible for  $-\Delta i$ . This is, however, clearly demonstrated by the results given in Fig. 7. The magnitude of  $-\Delta i$  varied sensibly linearly with blank or coated surface. If the gas phase were the only factor responsible for  $-\Delta i$ , the results would have given plots represented by the broken lines (Fig. 7). On the other hand, the data in Fig. 7 show that the slope of the line is large for KCl surface; this change in

hand, appreciable positive effect  $+\Delta i$ , viz. an increase under light of  $i$ , was noticed (cf. curve 4, Fig. 5). These results point out clearly that a change in the nature of the electrode surface affects markedly the magnitude and even the sign of the effect  $\Delta i$ , indicating the dependence of this last on the electrode surface.

§ 2.4. *Effect of surface area irradiated.* The significant association of the effect  $\Delta i$  with the electrode surface is further brought out clearly by the data given in Figs. 6 and 7. Fig. 6 refers to the blank ozonisers while Fig. 7, to a vessel of which the walls have been partially coated with KCl (cf. Fig. 7b). The results given in these show the influence on  $-\Delta i$  of irradiating surfaces of varying magnitude. It is seen

value of the slope for an alteration in the nature of the surface by deposition thereon of a KCl film which does not affect sensibly the gas

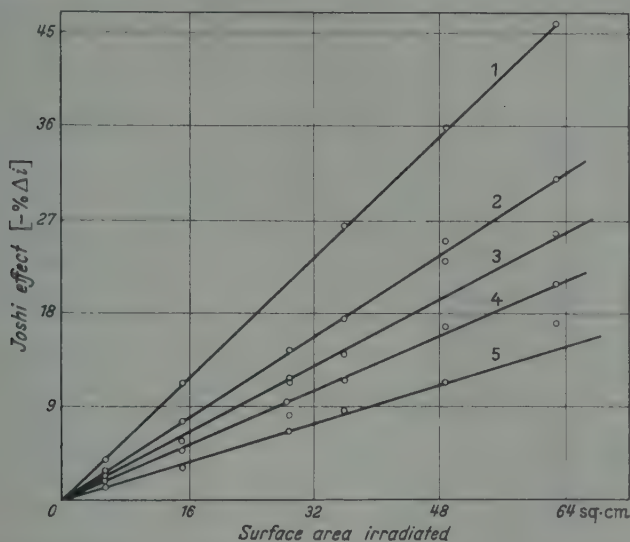


Fig. 6. Surface dependence of Joshi effect in water vapour. Curve 1: 0.55, 2: 0.66, 3: 0.77, 4: 1.10 and 5: 1.32 kV

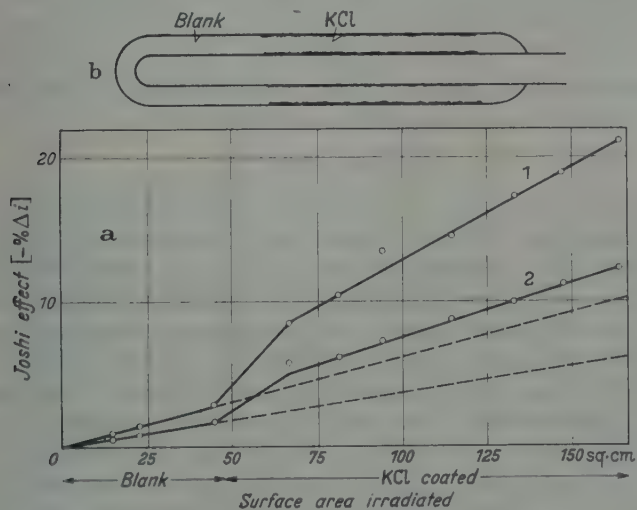


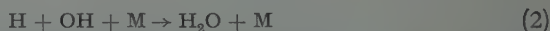
Fig. 7 a and b. Influence of KCl film on surface dependence of Joshi effect in water vapour. Curve 1: 0.66, 2: 0.85 kV

volume, reveals conclusively the significance of the electrode surface in determining the magnitude of  $-\Delta i$ .

### § 3. Discussion

The formation of H, OH, H<sub>2</sub>, O, O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) etc. may be presumed in electrical *dissociation* of water vapour [16], [17]. Employing STERN-GERLACH technique, RODEBUSH and WAHL [32], [40], [54] demonstrated the absence of O and O<sub>2</sub>. The absorption spectrum of water vapour obtained by STUCKLEN [59] showed the presence of OH. This was confirmed by the data obtained by the thermal dissociation [6], [19] of water vapour at 1600° C and also under electric discharge with a 21 foot concave grating spectrograph [15]. The production of OH accounts for the absence of free oxygen: excitation and ionization, as pointed by OLDENBERG [40], are more probable with OH radicals than dissociation. That OH and H occurred in sensibly equal concentrations was shown by OLDENBERG and RIEKE [41].

The production of H and OH in water vapour discharge appears not to lead to an irreversible decomposition. Under discharge, traces of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were, however, observed by FISHER and RINGE [14], [25]. Detailed investigations [16], [17] showed that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was formed chiefly in the liquid air trap used for condensing the dissociation products, and not in the discharge space; absorption experiments of FROST and OLDENBERG [15] also failed to indicate the traces of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the discharge space. RODEBUSH, WENDE and CAMPBELL [55] suggest that OH radicals re-associate with H atoms by a termolecular reaction



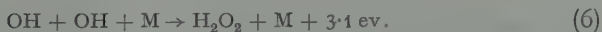
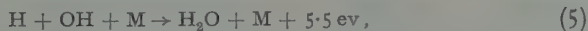
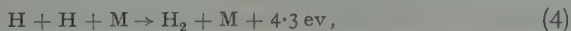
where M denotes the surface. The hydroxyl radicals may also disappear by a second order gas phase reaction [30], [57]



It may be added that in accord with the above findings was the authors' result that both continuous and intermittent excitation represented by the present work did not result in an increase of pressure larger than the manometric sensitivity (10<sup>-3</sup> mm. Hg). When the vapour phase was allowed to contain deliberately the traces of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a pressure rise ensued due to its *decomposition* [47]. It is seen therefore, that unlike in other multiatomic gases like SO<sub>2</sub> [10], H<sub>2</sub>S [49], etc. no irreversible chemical change accompanies the excitation of H<sub>2</sub>O vapour under discharge. The marked influence of "ageing" in increasing the magnitude of JOSHI effect  $-\Delta i$  in water vapour was therefore, attributed in analogy with the data in Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, etc. [31], [37], [38] in which no chemical reaction under discharge in the gas phase could be anticipated, to the possible changes in the nature of the electrode surface. Adsorption of gases or/and the production of compounds on the electrode surface are the quasi-permanent processes which can

be expected to take place under electric discharge especially with glass electrodes. We have shown in the previous communication [60] that adsorption under discharge is fast and accomplished in many systems in 8 to 15 min. The rapid rate of sorption under discharge follows from a general mechanism [3], [4] elucidating the adsorption of gas particles on LANGMUIR sites [36]. The long time (of the order of a few hours) necessary for the development of  $-Ai$  to its maximum value characteristic of the system, appears to indicate that the change(s) brought about under discharge on the electrode surface is not primarily due to sorption of gases and may be due to formation of surface compounds. Instructive was the authors' finding that the washings of the inner glass surface of the acid treated discharge vessel (A) which was "aged" for a long time, gave a test for sodium salt(s) as evidenced by the appearance of a yellow colour with zinc uranyl acetate solution. Further, KELLNER [24] found a yellow deposit on glass when bromine was subjected to ozoniser discharge. LUDEKING [33] observed the formation of NaI/NaIO<sub>3</sub> when iodine was subjected to spark discharge. RODEBUSH and KLINGELHOEFFER [53] noticed a white deposit on the glass walls when chlorine was subjected to electrodeless discharge and attributed it to the formation of NaCl due to the combination of Cl atoms with the constituents of glass viz. Na<sup>+</sup>.

It was instructive to consider the effect of surface films in some detail, which played an important part in the atom—radical combination processes in water vapour discharge [13]. In this last, the following are the possible processes on the surface of the reaction vessel [58]:



As indicated in (4) to (6), the recombination processes on the walls are exothermic. Utilising this fact, TAYLOR and LAVIN [62] studied the recombinations,  $\text{H} + \text{OH}$  and  $\text{H} + \text{H}$ , by introducing thermometer bulbs in gases flowing out of the discharge tubes. The thermometer bulbs were either blank or coated with KCl or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The rise in temperature as indicated by the thermometers is a measure of the extent of the exothermic reaction taking place on or/and in the neighbourhood of the bulbs. It was observed to be inappreciable when blank or KCl coated bulbs were kept in gases containing H atoms. This indicates that neither clean glass surface nor that with a KCl film is efficient in the recombination of H atoms [42]. When water vapour was passed through the discharge tubes, a marked temperature rise corresponding to 85° to 90° was recorded by thermometers containing KCl film, while

the blank thermometers indicated but 1 to 2° rise. It is concluded that unlike blank surface, the KCl film enhances the recombination of  $H + OH$ . Since KCl is known not to catalyse the reaction (4), it is inferred that sorption and recombination of OH on KCl are appreciable. Similar observation was made by FROST and OLDENBERG [15] from their spectroscopic studies. The discharge through water vapour was maintained for  $\frac{1}{15}$  sec. After the cessation of the discharge, the rate of disappearance of OH was followed by the decay of its adsorption spectrum. While for glass surface, the absorption spectrum of OH was easily traced upto  $\frac{8}{15}$  sec. it disappeared completely in the same interval of time with KCl film.

The influence of the nature of the surface on the formation of the condensible products  $H_2O$  (or/and  $H_2O_2$ ) was investigated by BADIN [2]. The gases from the discharge tubes with oxygen and moist hydrogen were mixed together and condensed in a trap arranged at a fixed distance from the point of mixing. The trap was either blank or coated with KCl or  $H_3PO_4$ . It was observed that the recombination processes were markedly inhibited by  $H_3PO_4$  and favoured by KCl and that the amount of  $H_2O$  formed was governed by the extent of water present on the surface. KCl offers a dry surface; the blank, an intermediate wet surface; and  $H_3PO_4$ , a very wet surface. It appears that in the significant sorption and recombination on KCl film of OH radicals, the dry nature of the surface keeps it renewed in its character, by allowing the combined molecules to evaporate into the gas phase, while  $H_3PO_4$  holds the molecules on its surface. That the magnitude of the effect  $-\Delta i$  in water vapour is in the order,  $KCl > \text{blank} > H_3PO_4$  (Fig. 5) is illustrative: The effect  $-\Delta i$  was markedly altered by changes brought out by these films in the nature of the electrode surface distinct from the homogeneous gas phase, suggests conclusively the significant role of the electrode surface in the production of the effect  $-\Delta i$ ; it appears that the action of light is associated with the dissociation—recombination processes occurrent on the surface.

It may be added that the favourable influence on  $-\Delta i$  of surface films like KCl is not characteristic of the KCl film only, but of all substances like NaCl, NaBr, NaOH, etc., presumably due to their polar nature. Interesting is the finding that the effect  $-\Delta i$  is in the order,  $KCl > \text{blank} > Al_2O_3$  (Fig. 5); KCl is highly polar; glass is known to be semipolar; and  $Al_2O_3$  is a nonpolar substance. Based upon the data on a number of chemical reactions [35], NORRISH [39] attributed the observed catalytic activity of the polar substances to the electrostatic forces that exist on the surface of a polar substance; they make the (reactant) molecules vulnerable for attack or dissociation thereof into



atoms or/and radicals with appreciable reactivity, which combine with other constituents to give the resultants.

The following is a general mechanism for the phenomenon  $\Delta i$  [44], [48], [61]:

It can be shown that the instantaneous current in a discharge is primarily controlled by the number of avalanches created by the so-called secondary electrons released from the cathode by any possible process e.g. the positive ionic bombardment [28]. In discharges with glass electrodes, the circumstances are slightly complicated by the fact that the glass surface usually holds gases and vapours adsorbed chiefly in the form of VAN DER WAALS' or molecular layers on firmly held atoms and molecules on LANGMUIR sites [44]. The VAN DER WAALS' adsorption involves evaporation and condensation processes [7]. In dark, an equilibrium exists with the *release* of certain number of electrons, negative ions formed by the capture of a few secondary electrons with atoms or/and radicals obtained by dissociation during positive ionic bombardment of surface adsorbed molecules, and also undissociated particles. In these, the electrons only produce avalanches and contribute to the current. It is contemplated [44], [48] that external light enhances the dissociation of adsorbed molecules to produce increased number of atoms or/and radicals; these on account of their large electron affinity, capture the secondary electrons to form negative ions. This amounts to a reduction under light of the secondary emission and therefore, the discharge current; hence, the effect  $-\Delta i$ . The positive effect  $+\Delta i$  is due to photo-ionization of pre-excited gas particles especially in the neighbourhood of the cathode [48].

Photo-dissociation of  $\text{H}_2\text{O}$  occurs at  $\lambda = 2250 \text{ \AA}$  [5]; however, it has been observed that  $-\Delta i$  in water vapour is appreciable over the range 6600 to 2537  $\text{\AA}$  [52] and is linearly variant with the frequency of the radiation [23]. The dissociation of surface adsorbed  $\text{H}_2\text{O}$  at longer wave-lengths to give  $-\Delta i$  is apparently due to the existence on the electrode surface of polar substances which, as shown above, make the molecules vulnerable for dissociation. The marked variation of the effect  $-\Delta i$  with the removal of surface alkali by acid treatment (Fig. 1) and with the production during "ageing" under discharge or deposition of films like KCl, NaCl, NaBr, etc. follow simply from the above hypothesis. Further, it is instructive to note that when the circumstances are made unfavourable for the production of  $-\Delta i$  by deposition of films like  $\text{H}_3\text{PO}_4$  which are known to withhold thereon the adsorbed molecules and do not allow these to dissociate under light, the gas phase reaction viz. photo-ionization of the excited particles leads to the enhancement in the conductivity, as actually observed (Fig. 5).

## References

- [1] AGASHE, V.: *J. Chem. Phys.* **19**, 1002 (1951). — [2] BADIN, E. J.: *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3651 (1948). — [3] BANGHAM, D. H.: *Phil. Mag.* (7) **5**, 737 (1928). — [4] BANGHAM, D. H., and F. B. BURT: *Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A* **105**, 481 (1924). — [5] BONHOEFFER, K. F., and P. HARTECK: See E. J. B. WILEY, *Collisions of the Second Kind*. Edward Arnold & Co. 1937. — [6] BONHOEFFER, K. F., and H. REICHARDT: *Z. phys. Chem.* **139**, 75 (1928). — [7] BRUNAUER, S.: *Physical Adsorption*. Princeton 1945. — [8] CHEYAN, C.: *Proc. Ind. Sci. Cong., Phys. Sec. Abs.* **17**, 1945. — [9] DEO, P. G.: *Proc. Ind. Acad. Sci.* **24**, 76 (1945). — [10] DESHMUKH, G. S., and U. S. DHAR: *J. Ind. Chem. Soc.* **26**, 19 (1949). — [11] DOGRA, O. P., M. G. BHATAWDEKAR and N. A. RAMAIAH: *Proc. Phys. Soc.* **66**, 431 (1953). — [12] FARADAY, M.: *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1**, 49 (1830). — [13] FINCH, G. I.: *Proc. Phys. Soc. Lond.* **62**, 533 (1949). — PEASE, R. N., and R. R. CHESABRO: *Proc. Nat. Acad. Sci.* **14**, 472 (1928). — PEASE, R. N.: *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 5109 (1930). — [14] FISHER, F., and O. RINGE: *Ber. B* **4**, 941 (1908). — [15] FROST, A. A., and O. OLDENBERG: *J. Chem. Phys.* **4**, 642 (1936). — DWYER, K. J., and O. OLDENBERG: *J. Chem. Phys.* **12**, 351 (1944). — OLDENBERG, O.: *J. Chem. Phys.* **2**, 713 (1934). — *J. Phys. Chem.* **41**, 293 (1937). — [16] GEIB, K. H.: *J. Chem. Phys.* **4**, 391 (1936). — [17] GEIB, K. H., and P. HARTECK: *Z. phys. Chem., Abt. A* **170**, 1 (1934). — [18] HARRIES, J. E., and E. E. SCHUMACHER: *J. Ind. Eng. Chem.* **15**, 176 (1925). — GIESON, J.: *Ann. d. Phys.* **10**, 830 (1903). — [19] HULTHEN, E., and R. V. ZUMSTEIN: *Phys. Rev.* **28**, 14 (1926). [20] JOHNSON, M. C.: *Proc. Roy. Soc. Lond.* **123**, 603 (1929). — [21] JOSHI, S. S.: *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **22**, 76 (1945). — [22] JOSHI, S. S.: *Proc. Ind. Sci. Cong., Pres. Addr., Chem. Sec.* 1943. — [23] JOSHI, S. S.: *Current Sci.* **16**, 19 (1947). — [24] KELLNER, J.: *Z. Electrochem.* **8**, 500 (1902). — [25] KERNBAUM, M.: *C. R. Acad. Sci., Paris* **151**, 319 (1910). — [26] KHAISTGIR, S. R., and P. SETTY: *Proc. Nat. Inst. Sci.* **19**, 631 (1953). — [27] KHOSLA, B. D., H. C. GAUR and N. A. RAMAIAH: *Current Sci.* **23**, 399 (1954). — [28] KHOSLA, B. D., and N. A. RAMAIAH: *Z. phys. Chem.*, **204**, 223 (1955). — [29] KHOSLA, B. D., and N. A. RAMAIAH: *J. Phys. Soc. (Japan)* **10**, 1067 (1955). — [30] KONDRATJEW, V.: *Acta physiochem. USSR.* **8**, 315 (1938). — [31] KOTILINGESWARAN, V.: *M. Sc. Thesis (B.H.U.)*, 1951. — [32] LAVIN, G. I., and F. B. STEWART: *Proc. Nat. Acad. Sci.* **15**, 829 (1929). — [33] LUDEKING, C.: *Chem. News* **61**, 1 (1890). — [34] MCBAIN, J. W.: *Sorption of Gases on Solids*. Routledge 1938. — [35] MELLOR, J. W., and E. J. RUSSEL: *J. Chem. Soc.* **81**, 1272 (1902). — [36] MILLER, A. R.: *Adsorption of Gases on Solids*. Cambridge 1948. — [37] MOHANY, S. R.: *Ph. D. Thesis (B. H. U.)*, p. 269, 1949. — [38] MURTI, M. V. R.: *J. Ind. Chem. Soc.* **25**, 255 (1948). — [39] NORRISH, R. G. W.: *J. Chem. Soc.* **123**, 3006 (1923). — [40] OLDENBERG, O.: *J. Chem. Phys.* **3**, 266 (1935); **17**, 1059 (1949). — [41] OLDENBERG, O., and F. F. RIEKE: *J. Chem. Phys.* **7**, 485 (1939). — [42] POOLE, H. G.: *Proc. Roy. Soc. Lond.* **163**, 404 (1935). — STEINER, W.: *Trans. Faraday Soc.* **31**, 962 (1935). — [43] RAMAIAH, N. A.: *J. de Chemie Phys.* **49**, 327 (1952). — [44] RAMAIAH, N. A.: *J. Chem. Phys.* **22**, 1507 (1954). — [45] RAMAIAH, N. A.: *J. Sci. Res.* **2**, 1 (1951/52). — [46] RAMAIAH, N. A.: *J. Sci. Res.* **1**, 91 (1950/51). — [47] RAMAIAH, N. A.: *Proc. Ind. Sci. Cong., Chem. Sec., Abst.*, 69, 1955. — [48] RAMAIAH, N. A., M. G. BHATAWDEKAR and N. SUBRAHMANYAM: *J. Chem. Phys.* **21**, 1160 (1953). — [49] RAMAIAH, N. A., and K. P. DEVI: Unpublished results. — [50] RAMAIAH, N. A., B. D. KHOSLA and H. C. GAUR: *J. Chem. Phys.* **23**, 212 (1955). — [51] RAMAIAH, N. A., P. V. RATNAM and K. P. DEVI: *J. Sci. Ind. Res. B* **11**, 524 (1952). — [52] RAO, K. V.: *Proc. Ind. Acad. Sci.* **27**, 72 (1948). — [53] RODEBUSH, W. H.,

and W. C. KLINGELHOEFFER: J. Amer. Chem. Soc. **55**, 130 (1933). — [54] RODEBUSH, W. H., and M. H. WAHL: J. Chem. Phys. **1**, 696 (1933). — RODEBUSH, W. H., C. R. KEIZER, F. S. MCKEE and J. V. QUAGLIANO: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 538 (1947). — [55] RODEBUSH, W. H., C. W. J. WENDE and R. W. CAMPBELL: J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1924 (1937). — [56] SAXENA, A. P., and N. A. RAMAIAH: J. Chem. Phys. **20**, 1342 (1952). — [57] SHULER, K. E., and K. J. LAIDLER: J. Chem. Phys. **17**, 1356 (1949). — [58] SMITH, W.: J. Chem. Phys. **11**, 110 (1943). — [59] STUCKLEN, H.: Z. Physik **30**, 27 (1934). — [60] SUBRAHMANYAM, N., and N. A. RAMAIAH: Z. Physik **135**, 274 (1953). — [61] SUBRAHMANYAM, N., and N. A. RAMAIAH: Z. Physik **138**, 151 (1954). — [62] TAYLOR, H. S., and G. I. LAVIN: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1910 (1930). — [63] VENKATESWARLU, V., and N. A. RAMAIAH: J. Phys. Soc. (Japan) **9**, 225 (1954). — [64] VISWANATHAN, K. S.: Proc. Ind. Acad. Sci. **29**, 117 (1949). — [65] WIEDEMAN, E., and EBERT: Wied. Ann. **1**, 221 (1936).

— —

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke A.G., Erlangen

## Einheitliche Dynamik und Thermodynamik des thermischen Plasmas

Von

H. MAECKER und TH. PETERS

(Eingegangen am 4. Januar 1956)

A. SCHLÜTER u. a. haben mit hydrodynamischen Prinzipien eine Plasmadynamik aufgebaut, in der die Thermodynamik des Plasmas noch nicht enthalten ist. Es wird deswegen mit den Prinzipien der Thermodynamik irreversibler Prozesse eine einheitliche Theorie für die Dynamik und Thermodynamik eines thermischen Plasmas abgeleitet. Sie liefert im wesentlichen drei Stromgleichungen, von denen die elektrische und die ambipolare Stromgleichung bis auf die zusätzlichen Thermokräfte mit den SCHLÜTERSchen übereinstimmen. Die dritte ist die vollständige Energiestromgleichung, die den Energiestrom auf die Schwerpunktsströmung, auf den elektrischen und ambipolaren Strom und schließlich auf die Wärmeleitung durch bloßen Kontakt ohne Ströme zurückführt.

### I. Einleitung

Die Vorgänge, die in einem quasineutralen und lokal im thermischen Gleichgewicht befindlichen Plasma ablaufen, wurden bisher mehr oder weniger als Einzelprozesse behandelt. Eine gewisse Zusammenfassung hat SCHLÜTER in seiner „Dynamik des Plasmas“ erzielt, in der er die reversiblen Bewegungsvorgänge und die irreversiblen Diffusionsströme, auch unter der Wirkung äußerer Kräfte zusammengefaßt hat. In dieser Theorie sind aber bewußt die Thermodiffusion und die Energieströme fortgelassen worden. Da nun in der Thermodynamik irreversibler Prozesse eine geschlossene Theorie vorliegt, mit der man alle reversiblen und irreversiblen Vorgänge in einem Fluidum einheitlich behandeln kann, ist es naheliegend, diese Methodik auf ein thermisches Plasma anzuwenden. Es wird sich dann zeigen, daß über die Ergebnisse von SCHLÜTERS Dynamik hinaus auch die nicht behandelten thermodynamischen Vorgänge aus den Berechnungen herauskommen. Die Entwicklung der Thermodynamik irreversibler Prozesse geht auf eine Reihe von Autoren zurück, von denen hier nur einige genannt werden sollen: PRIGOGINE [7], DE GROOT [2], HAASE [3], MEIXNER [5], ONSAGER [6]. Wir werden uns hier an das Buch von DE GROOT halten und in den Ergebnissen eine Form anstreben, die der SCHLÜTERSchen [8] Darstellung entspricht.

## II. Definitions- und Bilanzgleichungen

Wir denken an eine Mischung verschiedenartiger Teilchen, die sich unter dem Einfluß von Kräften bewegen und Energie transportieren können. Für ein solches Gemisch schreiben wir einige Erhaltungsgleichungen hin, die die Beschreibung instationärer Vorgänge und die Definition stationärer Zustände ermöglichen.

Die Schwerpunktgeschwindigkeit definieren wir durch die Forderung, daß sich der Gesamtimpuls der Schwerpunktbewegung aus der Summe der Einzelimpulse zusammensetzt:

$$\varrho \mathfrak{B} = \sum_k \varrho_k \mathfrak{v}_k. \quad (1)$$

Hierin ist  $\varrho_k$  die Dichte der  $k$ -ten Komponente,  $\mathfrak{v}_k$  ihre Geschwindigkeit,  $\mathfrak{B}$  die Schwerpunktgeschwindigkeit und  $\varrho = \sum_k \varrho_k$  die Dichte der Mischung. Weiter führen wir die Massenkonzentration

$$c_k = \frac{\varrho_k}{\varrho} \quad (2)$$

ein, so daß

$$\sum_k c_k = 1$$

ist. Eine wichtige Rolle wird der Massenstrom der  $k$ -ten Komponente  $\mathfrak{S}_k$  relativ zur Schwerpunktgeschwindigkeit

$$\mathfrak{S}_k = \varrho_k (\mathfrak{v}_k - \mathfrak{B}) \quad (3)$$

spielen, deren Summe definitionsgemäß verschwinden muß:

$$\sum_k \mathfrak{S}_k = 0. \quad (4)$$

Für ein solches System gelten eine Reihe von Erhaltungsgleichungen:

*1. Erhaltung der Masse.* Die Dichte einer Komponente kann sich dadurch ändern, daß der absolute Massenstrom dieser Komponente eine Divergenz hat, oder daß Teilchen dieser Art durch chemische Reaktionen gebildet werden

$$\frac{\partial \varrho_k}{\partial t} = -\operatorname{div} \varrho_k \mathfrak{v}_k + \Gamma_k. \quad (5)$$

( $\Gamma_k$  ist die je Zeit- und Volumeneinheit durch die Reaktion umgesetzte Masse.) Die Summe über alle Komponenten muß zur Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\operatorname{div} \varrho \mathfrak{B} \quad (6)$$



führen, worin die chemische Umwandlung nicht mehr erscheint, weil durch sie keine Masse neu geschaffen wird

$$\sum_k \Gamma_k = 0. \quad (7)$$

Mit Hilfe der substantiellen Differentiation

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathfrak{V} \text{ grad}, \quad (8)$$

in der sich das Zeichen  $d/dt$  auf ein bewegtes Substanzelement, das Zeichen  $\partial/\partial t$  dagegen auf den festgehaltenen Ort bezieht, lassen sich die Massenerhaltungssätze unter Verwendung der Identität  $\text{div } u v = u \text{ div } v + v \text{ grad } u$  auch schreiben

$$\frac{d \varrho_k}{dt} = - \varrho_k \text{ div } \mathfrak{V} - \text{div } \mathfrak{S}_k + \Gamma_k \quad (9)$$

oder mit

$$\frac{d \varrho_k}{dt} = c_k \frac{d \varrho}{dt} + \varrho \frac{d c_k}{dt} \quad (10)$$

auch

$$\varrho \frac{d c_k}{dt} = - \text{div } \mathfrak{S}_k + \Gamma_k; \quad (11)$$

schließlich ist

$$\frac{d \varrho}{dt} = - \varrho \text{ div } \mathfrak{V}. \quad (12)$$

2. *Kraftgleichung.* Der Schwerpunkt der Mischung kann nur durch äußere Kräfte  $\mathfrak{F}_k$  (pro Gramm gerechnet!) wie Gravitation  $g$ , elektrische Kräfte  $e_k/m_k \cdot \mathfrak{E}$ , magnetische Kräfte  $e_k/m_k c \cdot [\mathfrak{v}_k \mathfrak{S}]$  und andere mehr und durch einen Druckgradienten  $-\text{grad } p$  (eigentlich Drucktensor, wenn wir die Reibung räumlich benachbarter Schichten berücksichtigen) beschleunigt werden

$$\varrho \frac{d \mathfrak{V}}{dt} = - \text{grad } p + \sum_k \mathfrak{F}_k \varrho_k. \quad (13)$$

Das ist die Grundgleichung der Hydrodynamik.

3. *Erhaltung der Energie.* Multiplizieren wir die vorige Gleichung mit  $\mathfrak{V}$ , dann erhalten wir die Gleichung für die Änderung der kinetischen Energie

$$\frac{1}{2} \varrho \frac{d \mathfrak{V}^2}{dt} = - \mathfrak{V} \text{ grad } p + \mathfrak{V} \sum_k \mathfrak{F}_k \varrho_k. \quad (14)$$

Hierzu tritt noch die Änderung der Wärmeenergie

$$\varrho \frac{d q}{dt} = \varrho \frac{d u}{dt} + \varrho p \frac{d v}{dt} = \varrho \frac{d u}{dt} + p \text{ div } \mathfrak{V} = - \text{div } \mathfrak{W} + \sum_k \mathfrak{F}_k \mathfrak{S}_k, \quad (15)$$

wobei das Glied  $p \text{ div } \mathfrak{V}$  aus der Erhaltungsgleichung (12) gewonnen wurde. Links steht die Änderung der inneren Energie und der Kom-

pressionsarbeit ( $v$  = Volumen pro Gramm), rechts die Divergenz des Wärmestromes  $\mathfrak{B}$ , der seinerseits sowohl die Wärmeleitung allein ohne Strömung als auch die von den einzelnen Massenströmen transportierte Energie enthält. Der letzte Term rechts ist die von den einzelnen Massenströmen in Reibungswärme verwandelte potentielle Energie. Die zeitliche Änderung der Gesamtenergie pro Volumeneinheit als Summe beider Gleichungen erhält dann den typischen Charakter einer Bilanzgleichung

$$\varrho \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} \mathfrak{B}^2 + u \right) = -\operatorname{div} (\mathfrak{p} \mathfrak{B} + \mathfrak{B}) + \sum_k \mathfrak{F}_k \varrho_k v_k, \quad (16)$$

wonach sich die Gesamtenergie der Volumeneinheit durch die Divergenz eines Energiestromes und durch eine Energiequelle aus potentieller Energie ändert.

4. *Entropiebilanz.* Wir führen jetzt noch die Entropie ein, mit deren Hilfe wir gewisse Aussagen über die Massen- und Wärmeströme gewinnen werden. Zu diesem Zweck gehen wir von Gl. (15) aus und ersetzen die linke Seite aus dem zweiten Hauptsatz in Form der GIBBSSchen Gleichung bezogen auf die Masseneinheit:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{dv}{dt} = T \frac{ds}{dt} + \sum_k \mu_k \frac{dc_k}{dt}. \quad (17)$$

Hierin ist  $s$  die Entropie und  $\mu_k$  das chemische Potential der  $k$ -ten Komponente pro Gramm. Dann wird mit Gl. (15)

$$\varrho T \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \mathfrak{B} + \sum_k \mathfrak{F}_k \mathfrak{S}_k - \varrho \sum_k \mu_k \frac{dc_k}{dt}, \quad (18)$$

wobei der letzte Term mit Gl. (11) noch in

$$\varrho \sum_k \mu_k \frac{dc_k}{dt} = -\sum_k \mu_k \operatorname{div} \mathfrak{S}_k + \sum_k \mu_k \Gamma_k \quad (19)$$

aufgespalten werden kann. Nach einfachen Umformungen gelangen wir so zu der Entropiebilanz

$$\left. \begin{aligned} \varrho \frac{ds}{dt} = & -\operatorname{div} \frac{\mathfrak{B} - \sum_k \mu_k \mathfrak{S}_k}{T} + \\ & -\mathfrak{B} (\operatorname{grad} T)/T + \sum_k \mathfrak{F}_k \left( \mathfrak{S}_k - T \operatorname{grad} \frac{\mu_k}{T} \right) + \sum_k \mu_k \Gamma_k \\ & + \frac{\quad}{T}, \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

worin das erste Glied die Divergenz eines Entropiestromes  $\mathfrak{S}_s$ , das zweite eine Entropiequelle  $\sigma_s$  darstellt. Das Glied  $\sum_k \mu_k \Gamma_k$  enthält die chemische Affinität und ist nur dann von Null verschieden, wenn sich

das chemische Gleichgewicht nicht sofort auf die herrschende Temperatur einstellt. Mit diesem Glied kann man daher chemische Relaxationserscheinungen behandeln. Da wir hier an jeder Stelle vollständiges thermisches und daher auch chemisches Gleichgewicht voraussetzen wollen, fällt dieses Glied fort. Die anderen beiden Summanden im Zähler der Entropieerzeugung sind Produkte von den Strömen  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{F}_k$  und im übertragenen Sinne von den „Kräften“  $\text{grad } T/T$  und  $(\mathfrak{F}_k - T \text{grad } \mu/T)$ . Der Ausdruck „Kraft“ ist durch die Tatsache gerechtfertigt, daß diese Größen die Ursache für die Ströme sind.

### III. Phänomenologische Ansätze

Es fehlt nun noch eine Beziehung zwischen den Strömen und Kräften. Als erste, aber in weiten Bereichen gültige Näherung für die Beziehungen zwischen Strömen und Kräften nimmt man lineare Zusammenhänge zwischen den Strömen und allen Kräften an. Damit schreiben sich die sog. phänomenologischen Ansätze beispielsweise für ein System mit zwei Komponenten:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{F}_1 &= L_{11} \mathfrak{X}_1 + L_{12} \mathfrak{X}_2 + L_{1u} \mathfrak{X}_u \\ \mathfrak{F}_2 &= L_{21} \mathfrak{X}_1 + L_{22} \mathfrak{X}_2 + L_{2u} \mathfrak{X}_u \\ \mathfrak{B} &= L_{u1} \mathfrak{X}_1 + L_{u2} \mathfrak{X}_2 + L_{uu} \mathfrak{X}_u, \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

worin  $\mathfrak{X}$  eine Abkürzung für die „Kräfte“

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{X}_1 &= \mathfrak{F}_1 - T \text{grad } \frac{\mu_1}{T} \\ \mathfrak{X}_2 &= \mathfrak{F}_2 - T \text{grad } \frac{\mu_2}{T} \\ \mathfrak{X}_u &= -\frac{1}{T} \text{grad } T \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

und die  $L_{kl}$  Koeffizienten sind. Daß man sich mit diesen linearen Ansätzen begnügt, hat auf Grundgaskinetischer Rechnungen von ENSKOG [I] die Bedingung zur Folge, daß sich innerhalb einer freien Weglänge die Zustandsgrößen nicht wesentlich ändern dürfen. Die gleichen Voraussetzungen mußten aber schon erfüllt sein, als die thermodynamischen Zustandsgrößen eingeführt wurden, weil diese sonst ihren Sinn verlieren.

Über die Koeffizienten können wir nun einige Aussagen machen. Bilden wir in Gl. (21) die Summe der Massenströme  $\sum_k \mathfrak{F}_k$ , dann muß diese wegen Gl. (4) links und rechts verschwinden. Da aber die  $\mathfrak{X}$ -Kräfte völlig frei wählbar sind, kann das Verschwinden nur erreicht werden, indem man die Summe der übereinanderstehenden, also zur gleichen  $\mathfrak{X}$ -Kraft gehörenden  $L$ -Koeffizienten Null setzt:

$$\sum_k L_{kl} = 0; \quad \sum_k L_{ku} = 0. \quad (23)$$

Außerdem gelten die wichtigen, aus der kinetischen Statistik abgeleiteten Reziprozitätssätze von ONSAGER, nach denen die Koeffizientenmatrix symmetrisch ist, also

$$L_{kl} = L_{lk} \quad \text{und} \quad L_{ku} = L_{uk}, \quad (24)$$

vorausgesetzt, daß zusammengehörige Kräfte  $\mathfrak{X}_k$  und Ströme  $\mathfrak{J}_k$  so gewählt sind, daß ihr durch  $T$  geteiltes Produkt eine Entropiequelle darstellt. Das zu erreichen war aber gerade der Sinn der Einführung des zweiten Hauptsatzes mit der Entropie.

Durch Anwendung der ONSAGERSchen Reziprozitätssätze erhalten wir für die horizontale Richtung

$$\sum_l L_{kl} = 0 \quad \text{und} \quad \sum_l L_{ul} = 0. \quad (25)$$

Verwenden wir diese Beziehungen, dann schreiben sich die phänomenologischen Ansätze allgemein

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{J}_k &= \sum_{l=1}^{n-1} L_{kl} (\mathfrak{X}_l - \mathfrak{X}_n) + L_{ku} \mathfrak{X}_u \\ \mathfrak{X} &= \sum_{l=1}^{n-1} L_{ul} (\mathfrak{X}_l - \mathfrak{X}_n) + L_{uu} \mathfrak{X}_u \end{aligned} \right\} \begin{aligned} L_{kl} &= L_{lk}, \\ L_{ku} &= L_{uk}. \end{aligned} \quad (26)$$

Zur Berechnung der  $\mathfrak{X}_l$ -Kräfte nach Gl. (22) gehen wir von dem GIBBSschen Potential  $\mu_k$  der  $k$ -ten Komponenten pro Gramm

$$\mu_k = h_k - T s_k = u_k + p v_k - T s_k \quad (27)$$

aus, worin  $h_k$  die Enthalpie und  $v_k$  das Volumen, das ein Gramm der  $k$ -ten Komponente einnehmen würde, wenn es unter dem Gesamtdruck stünde, bedeutet. Also ist

$$v_k = \frac{p_k}{p \varrho_k} \quad \text{und} \quad p v_k = \frac{p_k}{\varrho_k} = \frac{k T}{m_k}. \quad (28)$$

Für die thermodynamischen Zustandsgrößen pro Gramm liefert die statistische Mechanik

$$u_k = \frac{k T^2}{m_k} \frac{\partial}{\partial T} \log Z_k = \frac{k T}{m_k} \left( \frac{3}{2} + \frac{E_i}{k T} + T \frac{\partial}{\partial T} \log Z_k^{(i)} \right), \quad (29)$$

$$\left. \begin{aligned} s_k &= \frac{k}{m_k} \log Z_k + \frac{u_k}{T} \\ &= \frac{k}{m_k} \left\{ \frac{5}{2} + \log \left[ \frac{(2\pi m_k k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{k T}{p_k} Z_k^{(i)} \right] + T \frac{\partial}{\partial T} \log Z_k^{(i)} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

$$h_k = u_k + \frac{k T}{m_k} = \frac{k T}{m_k} \left( \frac{5}{2} + \frac{E_i}{k T} + T \frac{\partial}{\partial T} \log Z_k^{(i)} \right), \quad (31)$$

$$\mu_k = h_k - T s_k = \frac{k T}{m_k} \left\{ \frac{E_i}{k T} - \log \left[ \frac{(2\pi m_k k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{k T}{p_k} Z_k^{(i)} \right] \right\}, \quad (32)$$

mit

$$Z_k = \frac{e}{n_k} \frac{(2\pi m_k k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} Z_k^{(i)} e^{-E_i/kT}. \quad (33)$$

Hierin ist  $k$  die BOLTZMANNsche Konstante,  $Z_k^{(i)}$  die innere Zustandssumme, die sich aus den Rotations-, Oszillations- und Elektronenanregungen ergibt, und  $E_i$  die Trennungsarbeit, soweit sie dem fraglichen Teilchen zuzuordnen ist. Der Faktor  $e/n_k$  bei der Zustandssumme muß wegen der nicht Unterscheidbarkeit der Teilchen angebracht werden.

Mit diesen Größen kann nun die „Kraft“  $\mathfrak{X}_k$  berechnet werden:

$$\mathfrak{X}_k = \mathfrak{F}_k - T \operatorname{grad} \frac{\mu_k}{T} = \mathfrak{F}_k - \frac{1}{\varrho_k} \operatorname{grad} p_k + \frac{h_k}{T} \operatorname{grad} T. \quad (34)$$

Mit den Bilanzgleichungen und den phänomenologischen Ansätzen (26) in Verbindung mit Gl. (34) sind die Aussagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse erschöpft. Sie liefern neben den Erhaltungssätzen die Massenströme der einzelnen Komponenten und den Wärmestrom und führen diese auf gewisse „Kräfte“ und eine bestimmte Anzahl von Koeffizienten zurück, die anderweitig, entweder durch die strenge kinetische Theorie oder durch das Experiment bestimmt werden müssen.

#### IV. Zweikomponentensystem

Wir wenden jetzt das gefundene Gleichungssystem auf ein Gemisch mit zwei Komponenten, die auch chemisch reagieren dürfen (z.B.  $N_2 \rightleftharpoons 2N$ ), an. Zu diesem Zweck leiten wir noch eine andere Form der  $\mathfrak{X}$ -Kraft aus Gl. (34) ab. Erweitert man  $p_k$  mit  $p$  und teilt den  $\operatorname{grad} p_k$  in zwei Summanden auf, dann läßt sich unter Verwendung des Molenbruchs  $\gamma_k$  für die Kraft  $\mathfrak{X}_1$  schreiben:

$$\mathfrak{X}_1 = \mathfrak{F}_1 - T \operatorname{grad} \frac{\mu_1}{T} = \mathfrak{F}_1 - v_1 \operatorname{grad} p - \frac{hT}{\bar{m}} \operatorname{grad} c_1 + \frac{h_1}{T} \operatorname{grad} T, \quad (35)$$

wobei

$$\gamma_1 = \frac{c_1 m_2}{\bar{m}}, \quad d\gamma_1 = \frac{m_1 m_2}{\bar{m}^2} dc_1 \quad \text{und} \quad \bar{m} = m_1 c_2 + m_2 c_1 \quad (36)$$

und Gl. (28) verwendet wurde.

Setzen wir dies in die Gl. (26) ein, dann erhalten wir

$$\mathfrak{F}_1 = -\mathfrak{F}_2 = L_{11} \left[ \mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2 - (v_1 - v_2) \operatorname{grad} p - \frac{hT}{\bar{m} c_1 c_2} \operatorname{grad} c_1 \right] + \left. \begin{aligned} &+ L_{11} (h_1 - h_2) \frac{\operatorname{grad} T}{T} - L_{1u} \frac{\operatorname{grad} T}{T} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

oder mit Gl. (34)

$$\mathfrak{F}_1 = -\mathfrak{F}_2 = L_{11} \left[ \mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2 - \frac{1}{\varrho_1} \operatorname{grad} p_1 + \frac{1}{\varrho_2} \operatorname{grad} p_2 \right] + \left. \begin{aligned} &+ L_{11} (h_1 - h_2) \frac{\operatorname{grad} T}{T} - L_{1u} \frac{\operatorname{grad} T}{T} \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

und

$$\mathfrak{W} = L_{1u} \left[ \mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2 - \frac{1}{\varrho_1} \operatorname{grad} p_1 + \frac{1}{\varrho_2} \operatorname{grad} p_2 \right] + \left. \begin{aligned} &+ L_{1u} (h_1 - h_2) \frac{\operatorname{grad} T}{T} - L_{uu} \frac{\operatorname{grad} T}{T} \end{aligned} \right\} \quad (39)$$



Wenn nun kein Temperaturgradient, wohl aber irgendeine andere Kraft vorliegt, dann fließen nach Gl. (38) Massenströme, aber auch ein Energiestrom  $\mathfrak{B}$ , da offenbar von jedem Massenstrom verschieden viel Energie transportiert wird. Den Überschuß ordnen wir  $\mathfrak{S}_1$  zu, und nennen die von einem Gramm des Massenstromes  $\mathfrak{S}_1$  transportierte Überschußenergie die Überführungswärme  $Q^*$ , die positiv oder negativ sein kann.  $\mathfrak{S}_2$  transportiert dann natürlich keine Energie mehr. Den Wert von  $Q^*$  erhalten wir aus dem Quotienten

$$Q^* = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{S}_1} = \frac{L_{1u}}{L_{11}}. \quad (40)$$

Diese Überführungswärme ist nicht nur ganz allgemein, auch wenn ein Temperaturgradient einen Thermodiffusionsstrom erzeugt, die vom Massenstrom geförderte Energie, sie macht als Faktor auch den  $-\text{grad} \log T$  im letzten Glied von  $\mathfrak{S}_1$  zu einer mechanischen Kraft, wie es bereits in dem Glied davor die Enthalpiedifferenz bewirkt hat. Da jeder Massenstrom mindestens seine eigenen Enthalpien mitnimmt, ist  $Q^* - (h_1 - h_2)$  ein nur gaskinetisch zu verstehender Energiefaktor, der allein aus dem Temperaturgradienten eine mechanische Kraft macht, wie man an den beiden letzten Termen in (38) erkennt. Für die Massenströme erhalten wir nun zwei gleichwertige Gleichungen

$$\mathfrak{S}_1 = -\mathfrak{S}_2 = L_{11} \left[ \mathfrak{S}_1 - \mathfrak{S}_2 - (v_1 - v_2) \text{grad } p - \frac{kT}{\bar{m} c_1 c_2} \text{grad } c_1 - \right. \\ \left. - (Q^* - h_1 + h_2) \frac{\text{grad } T}{T} \right], \quad (41)$$

$$\mathfrak{S}_1 = -\mathfrak{S}_2 = L_{11} \left[ \mathfrak{S}_1 - \mathfrak{S}_2 - \frac{1}{e_1} \text{grad } p_1 + \frac{1}{e_2} \text{grad } p_2 - \right. \\ \left. - (Q^* - h_1 + h_2) \frac{\text{grad } T}{T} \right], \quad (42)$$

die wir wahlweise benutzen werden.

Für den Wärmestrom findet man

$$\mathfrak{B} = L_{1u} \left[ \mathfrak{S}_1 - \mathfrak{S}_2 - (v_1 - v_2) \text{grad } p - \frac{kT}{\bar{m} c_1 c_2} \text{grad } c_1 - \right. \\ \left. - [L_{uu} - Q^* L_{11} (h_1 - h_2)] \frac{\text{grad } T}{T} \right]. \quad (43)$$

Ersetzt man hier den ersten Ausdruck rechts aus Gl. (41), dann bekommt man

$$\mathfrak{B} = Q^* \mathfrak{S}_1 - (L_{uu} - L_{11} Q^{*2}) \frac{\text{grad } T}{T}, \quad (44)$$

d. h. es wird Energie vom Massenstrom und durch bloßen Wärmekontakt befördert. Legt man an die homogene Mischung zweier Gase nur einen

Temperaturgradienten an, dann fließt nach Gl. (43) zunächst ein Wärmestrom (Diffusionsthermik nach CLUSIUS und WALDMANN [11], [12])

$$\mathfrak{B}_T = -[L_{uu} - Q^* L_{11}(h_1 - h_2)] \frac{\text{grad } T}{T} = -\kappa \text{ grad } T, \quad (45)$$

der nach Gl. (42) und (44) mit dem Anteil

$$\mathfrak{B}_{TD} = -Q^* L_{11}(Q^* - h_1 + h_2) \frac{\text{grad } T}{T} \quad (46)$$

von den Thermodiffusionsstrom

$$\mathfrak{J}_{TD} = -L_{11}(Q^* - h_1 + h_2) \frac{\text{grad } T}{T} \quad (47)$$

getragen wird. Der Rest, also der Wärmestrom durch Kontakt ohne Massenströmung, ist natürlich mit dem letzten Glied von (44) identisch

$$\mathfrak{B}_{\mathfrak{J}=0} = -(L_{uu} - L_{11} Q^{2*}) \frac{\text{grad } T}{T} = -\kappa_{\mathfrak{J}=0} \text{ grad } T. \quad (48)$$

Dieser Wärmestrom stellt sich nach einiger Zeit dann ein, wenn der Thermodiffusionsstrom sich selbst durch den Aufbau eines Konzentrationsgradienten zum Verschwinden gebracht hat. Die Berechnungen liefern meistens  $\kappa$ , während die Messungen im allgemeinen  $\kappa_{\mathfrak{J}=0}$  ergeben. Der Unterschied ist aber meistens klein außer bei leichten Teilchen, insbesondere Elektronen.

Für dieses Zweiersystem bleiben noch die drei Koeffizienten  $L_{11}$ ,  $Q^*$  und  $\kappa_{\mathfrak{J}=0}$  unbestimmt. Um deren Bedeutung noch genauer zu verstehen, vergleichen wir unsere Gleichungen mit dem aus der kinetischen Gastheorie für ein Gemisch zweier Gase ohne äußere Kräfte folgenden (ENSKOG [1], WALDMANN [13], [14]).

$$\mathfrak{J}_1 = -\varrho D \text{ grad } c_1 - \alpha \varrho D c_1 c_2 \frac{\text{grad } T}{T}, \quad (49)$$

$$\mathfrak{B} = -\varrho D \left( \frac{\alpha k T}{\bar{m}} + h_1 - h_2 \right) \text{ grad } c_1 - \kappa \text{ grad } T, \quad (50)$$

oder

$$\mathfrak{B} = \left( \frac{\alpha k T}{\bar{m}} + h_1 - h_2 \right) \mathfrak{J}_1 - \kappa_{\mathfrak{J}=0} \text{ grad } T. \quad (51)$$

Hierin ist  $D$  der Diffusionskoeffizient der beiden Komponenten ineinander,  $\alpha$  der dimensionslose Thermodiffusionsfaktor (oft auch mit  $D' T/D$  bezeichnet) und  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit einschließlich der durch Thermodiffusion bedingten. Der Koeffizientenvergleich mit (41) und (43) ergibt

$$L_{11} \frac{k T}{\bar{m} c_1 c_2} = \varrho D \quad \text{bzw.} \quad L_{11} = \varrho D \bar{m} c_1 c_2 / k T, \quad (52)$$

$$Q^* - (h_1 - h_2) = \frac{\alpha k T}{\bar{m}}. \quad (53)$$

Damit erhalten wir endgültig folgende Gleichungen für die Massen- und Energieströme

$$\mathfrak{J}_1 = -\mathfrak{J}_2 = \varrho \frac{D\bar{m}}{kT} c_1 c_2 \left\{ \mathfrak{J}_1 - \mathfrak{J}_2 - (v_1 - v_2) \text{grad } p - \right. \\ \left. - \frac{kT}{\bar{m} c_1 c_2} \text{grad } c_1 - \frac{\alpha kT}{\bar{m}} \frac{\text{grad } T}{T} \right\}, \quad (54)$$

$$\mathfrak{B} = \varrho D \frac{\bar{m}}{kT} c_1 c_2 \left( \frac{\alpha kT}{\bar{m}} + h_1 - h_2 \right) \times \\ \times \left\{ \mathfrak{J}_1 - \mathfrak{J}_2 - (v_1 - v_2) \text{grad } p - \frac{kT}{m c_1 c_2} \text{grad } c_1 \right\} - \kappa \text{grad } T \quad (55)$$

oder

$$\mathfrak{B} = \left( \frac{\alpha kT}{\bar{m}} + h_1 - h_2 \right) \mathfrak{J}_1 - \kappa_{\mathfrak{B}=0} \text{grad } T. \quad (56)$$

Haben die Arten „1“ und „2“ die gleichen Enthalpien, wie etwa Gase gleichen Atomgewichts, dann ist  $h_1 - h_2 = 0$  und es wird von den Diffusionsströmen nur die Überführungswärme  $Q^* = \alpha kT/\bar{m}$  transportiert. Gegenüber der Ruhewärmeleitung ist dieser Vorgang der Diffusionswärmeleitung im allgemeinen bei schweren Teilchen zu vernachlässigen.

Bemerkenswert ist, daß mit der Bestimmung der Diffusionskonstante auch der Koeffizient  $L_{11}$  für alle anderen „Kräfte“ festgelegt ist. Der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  beherrscht sowohl die Thermodiffusion als auch die Diffusionsthermik.

## V. Diffusionsströme nach SCHLÜTER (zwei Komponenten)

Um das Verständnis für die angegebene Rechnungsmethodik zu erleichtern, wollen wir an Hand der Kraftgleichungen für die Einzelkomponenten, dem Verfahren von SCHLÜTER folgend, zeigen, daß beide Wege im Rahmen ihrer Gültigkeit zu gleichen Ergebnissen führen. Indem wir uns zunächst auf ein System mit zwei Komponenten beschränken, setzen wir als Kraftgleichungen für beide Komponenten an

$$\varrho_1 \frac{dv_1}{dt} + n_1 n_2 \varepsilon_{12} (v_1 - v_2) = \mathfrak{J}_1 \varrho_1 - \text{grad } p_1 - \varrho_1 x_1 \frac{\text{grad } T}{T}, \quad (57)$$

$$\varrho_2 \frac{dv_2}{dt} + n_2 n_1 \varepsilon_{21} (v_2 - v_1) = \mathfrak{J}_2 \varrho_2 - \text{grad } p_2 - \varrho_2 x_2 \frac{\text{grad } T}{T}. \quad (58)$$

Als antreibende Kraft wirken auf der rechten Seite die äußeren Kräfte, der Partialdruckgradient und die Thermokraft, die wir zunächst mit dem noch zu bestimmenden Koeffizienten  $x_k$ , der Dichte und vor allem dem  $\text{grad } \log T$  proportional gesetzt haben. Diesen stehen als hemmende Kräfte die Trägheitskraft und die Reibungskraft gegenüber, wovon die letztere der Geschwindigkeitsdifferenz und der Zahl der Stöße zwischen verschiedenartigen Teilchen in der Zeit- und Volumeneinheit proportional gesetzt ist. Die Stöße gleichartiger Teilchen vermindern nicht

den Impuls dieser Teilchensorte. Bis auf die Thermokraft ist die Berechtigung dieses Ansatzes von JOHNSON [4] durch Ableitung aus der BOLTZMANNschen Stoßgleichung nachgewiesen. Bilden wir nun die Summe beider Gleichungen, vernachlässigen aber die Beschleunigung der Diffusionsströme relativ zum Schwerpunkt, so daß wir

$$\varrho_1 \frac{dv_1}{dt} + \varrho_2 \frac{dv_2}{dt} = \varrho \frac{d\mathfrak{B}}{dt} \quad (59)$$

schreiben dürfen, dann resultiert die Kraftgleichung (13) für den Schwerpunkt; denn die Reibungskräfte wirken nur zwischen den beiden Komponenten und können nicht den Schwerpunkt bewegen. Es muß daher

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} \quad (60)$$

sein. Mit der gleichen Begründung für die Thermokräfte folgt

$$\varrho_1 x_1 = -\varrho_2 x_2. \quad (61)$$

Um zu den Massenströmen relativ zum Schwerpunkt  $\mathfrak{S}_1 = \varrho_1(v_1 - \mathfrak{B})$  zu kommen, setzen wir die Definitionsgleichung (1) für  $\mathfrak{B}$  hier ein und beweisen damit, daß

$$\mathfrak{S}_1 = \varrho_1(v_1 - \mathfrak{B}) = \frac{\varrho_1 \varrho_2}{\varrho} (v_1 - v_2) \quad (62)$$

ist. Den gleichen Ausdruck erhalten wir aus dem Reibungsglied der Einzelkraftgleichungen, wenn wir jede durch ihr  $\varrho_k$  dividieren, voneinander abziehen und nach  $(v_1 - v_2)$  auflösen. Bringen wir noch das Beschleunigungsglied auf die rechte Seite und fügen den Faktor  $\varrho_1 \varrho_2 / \varrho$  an, dann folgt

$$\mathfrak{S}_1 = \left( \frac{\varrho_1 \varrho_2}{\varrho} \right)^2 \frac{1}{n_1 n_2 \varepsilon_{12}} \left( \mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2 - \frac{dv_1}{dt} + \frac{dv_2}{dt} - \frac{1}{\varrho_1} \text{grad } p_1 + \frac{1}{\varrho_2} \text{grad } p_2 - x_1 \frac{\text{grad } T}{T} + x_2 \frac{\text{grad } T}{T} \right). \quad (63)$$

Der Vergleich dieser Gleichung mit Gl. (42) zeigt, daß beide übereinstimmen, wenn

$$L_{11} = \left( \frac{\varrho_1 \varrho_2}{\varrho} \right)^2 \frac{1}{n_1 n_2 \varepsilon_{12}} \quad (64)$$

und

$$Q^* - h_1 + h_2 = x_1 - x_2$$

gesetzt wird.

Wegen Gl. (52) und (53) gilt dann ferner

$$\varepsilon_{12} = \frac{kT}{D(n_1 + n_2)} \quad \text{und} \quad x_1 - x_2 = \frac{\alpha kT}{\bar{m}}, \quad (65)$$

woraus man formal mit Gl. (61) die Beziehungen

$$x_1 = c_2 \frac{\alpha kT}{\bar{m}} \quad \text{und} \quad x_2 = -c_1 \frac{\alpha kT}{\bar{m}} \quad (66)$$

ableiten kann. Die Beschleunigungsglieder treten in Gl. (63) gesondert auf, man hätte sie sich aber auch in die äußeren Kräfte  $\mathfrak{F}_k$  hineingezogen denken können.

Damit ist gezeigt, daß die Ansätze von SCHLÜTER mit der Ergänzung durch die Thermokraft zu den gleichen Massenströmen führen wie die Thermodynamik irreversibler Prozesse.

Die drei Koeffizienten  $\varepsilon_{12}$  (oder  $D$ ),  $\alpha$  und  $\kappa_{\mathfrak{Y}=0}$  müssen entweder experimentell bestimmt oder mit den bekannten gaskinetischen Methoden bestimmt werden. Für  $\varepsilon_{12}$  kann man in guter Näherung die Formel

$$\varepsilon_{12} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi} kT \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} Q_{12} \quad (67)$$

verwenden, die als reine Stoßgröße unabhängig von der Teilchenzahl ist. Der Stoßquerschnitt ist definiert als

$$Q_{12} = (r_1 + r_2)^2 \pi \quad (68)$$

und muß noch mit der SUTHERLAND-Korrektur versehen werden.

Den Thermodiffusionsfaktor  $\alpha_{12}$  kann man durch die Formel

$$\alpha_{12} \approx \frac{(m_1 - m_2)(n_1 + n_2)}{2(\varrho_1 + \varrho_2)} \quad (69)$$

beschreiben, die in grober Näherung für starre Kugeln gilt.

Bezüglich des Wärmeleitkoeffizienten  $\kappa_{\mathfrak{Y}=0}$  muß auf die Literatur verwiesen werden.

## VI. Wärmeleitung eines reagierenden Zweikomponentensystems

Wenn die Partner reagieren können, braucht  $\text{div } \mathfrak{S}_1$  auch im stationären Zustand nicht zu verschwinden, sondern kann durch die chemische Erzeugung oder Vernichtung aufgenommen werden

$$\text{div } \mathfrak{S}_1 = I_1; \quad \text{div } \mathfrak{S}_2 = I_2. \quad (70)$$

Unter diesen Umständen spielt sich folgendes ab (Beispiel  $\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}$ ): Wird in einem Molekülgas ein Temperaturgradient aufrecht erhalten, dann steigt mit zunehmender Temperatur auch der Dissoziationsgrad und die relative Massenkonzentration  $c_1$  der leichteren und energiereicheren Komponente. Nach Gl. (54) bildet sich dann gleichzeitig ein (schwacher) Thermodiffusionsstrom und ein (starker) Diffusionsstrom aus, die beide völlig stationär erhalten bleiben, indem Atompaare nach kälteren Gebieten diffundieren und rekombinieren und ebenso viele Moleküle nach heißeren Stellen wandern und dissoziieren. Daher bleibt der Schwerpunkt erhalten, während der Begriff „Teilchenruhesystem“ seinen Sinn verliert. Der Gewinn an Atomen —  $\text{div } \mathfrak{S}_a$  rekombiniert als



$-\Gamma_a$ , die gleiche Masse erscheint bei den Molekülen als  $+\Gamma_m$  und verläßt als  $\text{div } \mathfrak{J}_m$  das betrachtete Volumen in umgekehrter Richtung. Es ist also

$$\Gamma_a + \Gamma_m = 0 \quad \text{und} \quad -\text{div } \mathfrak{J}_a = \text{div } \mathfrak{J}_m, \quad \text{also} \quad \mathfrak{J}_a = -\mathfrak{J}_m. \quad (71)$$

Mit den Atomen wandert je Gramm die Enthalpie

$$h_a = \frac{5}{2} \frac{kT}{m_a} + u_a + \frac{1}{2} \frac{E_D}{m_a} \quad (72)$$

und mit den Molekülen

$$h_m = \frac{5}{2} \frac{kT}{m_m} + u_m, \quad (73)$$

wobei  $u_a$  die Elektronenanregung,  $u_m$  die Anregung von Rotation, Oszillation und Elektronensprung enthält und  $E_D$  die reine Dissoziationsenergie für ein Molekül bedeutet. Von  $\mathfrak{J}_a$  wird daher je Gramm, abgesehen von  $\alpha kT/\bar{m}$ , der Energieüberschuß

$$h_a - h_m = \frac{1}{2m_a} \left( \frac{5}{2} kT + E_D \right) + u_a - u_m \quad (74)$$

übertragen, also gerade die zur Umsetzung der Masseneinheit erforderliche Gesamtenergie. Dem Strom  $\mathfrak{J}_m$  darf dann natürlich keine Energie mehr zugeordnet werden. Da  $c_a$  bei konstantem Druck und chemischem Gleichgewicht nur von der Temperatur abhängt, also

$$\text{grad } c_a = \left( \frac{\partial c_a}{\partial T} \right)_p \text{grad } T \quad (75)$$

ist, erhalten wir für dieses Problem die Gleichungen

$$\mathfrak{J}_a = -\mathfrak{J}_m = - \left( \varrho D \frac{\partial c_a}{\partial T} + \alpha \varrho D c_a c_m / T \right) \text{grad } T, \quad (76)$$

$$\mathfrak{W} = \left[ \frac{1}{2m_a} \left( \frac{5}{2} kT + E_D \right) + u_a - u_m + \frac{\alpha kT}{\bar{m}} \right] \mathfrak{J}_a - \kappa_{\mathfrak{J}=0} \text{grad } T. \quad (77)$$

Führt man in die Wärmestromgleichung (77) den Diffusionsstrom  $\mathfrak{J}_a$  aus (76) ein, dann ist der vor  $\text{grad } T$  stehende Faktor der totale Wärmeleitwert  $\tilde{\kappa}$  für ein reagierendes zweiatomiges Molekülgas

$$\mathfrak{W} = - \left\{ \left( \frac{5}{2} \frac{kT}{m_m} + \frac{E_D}{m_m} + u_a - u_m + \frac{\alpha kT}{\bar{m}} \right) \times \right. \\ \left. \times \varrho D \left( \frac{\partial c_a}{\partial T} + \alpha c_a c_m / T \right) + \kappa_{\mathfrak{J}=0} \right\} \text{grad } T = -\tilde{\kappa} \text{grad } T. \quad (78)$$

Das markanteste Glied im Wärmeleitkoeffizienten ist das Produkt  $E_D/m_m \times \varrho D \partial c_a / \partial T$ , das die Diffusion von Reaktionsenergie in einem reagierenden Gas beschreibt. Sein Wert kann die übrigen Glieder größenordnungsmäßig überschreiten. Ein solcher Vorgang spielt z.B. bei Lichtbögen in Molekülgasen eine wichtige Rolle.

# VII. Ströme in einem reinen Plasma

Die für ein Zweiersystem gewonnenen Massenstrom- und Energiestromgleichungen können wir auch auf ein reines Plasma, das nur aus Elektronen mit der Masse  $m_e$  und der Ladung  $-e$  und gleich viel Ionen mit der Masse  $m_i$  und der Ladung  $+e$  besteht, anwenden. Rekombinationen sind also vorerst nicht zugelassen.

Die elektrische Stromdichte ist wegen  $\mathfrak{J}_i = -\mathfrak{J}_e$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{j} &= \mathbf{j}_i + \mathbf{j}_e = e n_i \mathbf{v}_i - e n_e \mathbf{v}_e = \frac{e}{m_i} \mathfrak{J}_i - \frac{e}{m_e} \mathfrak{J}_e + e(n_i - n_e) \mathfrak{B} \\ &= -e \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_e} \right) \mathfrak{J}_e \quad \text{mit} \quad n_i = n_e. \end{aligned} \right\} \quad (79)$$

Dazu gehört die Erhaltungsgleichung, die aus Gl. (9) zu berechnen ist,

$$\frac{\partial \varrho_e l}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}. \quad (80)$$

Aus Gl. (42) folgt

$$\mathbf{j} = -e \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_e} \right) L_{11} \left[ \mathfrak{J}_e - \mathfrak{J}_i - \frac{1}{\varrho_e} \operatorname{grad} p_i - (Q^* - h_e + h_i) \frac{\operatorname{grad} T}{T} \right]. \quad (81)$$

Als äußere Kräfte wählen wir ein elektrisches und magnetisches Feld:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{J}_e &= -\frac{e}{m_e} \left( \mathfrak{E} + \left[ \frac{\mathbf{v}_e}{c} \mathfrak{H} \right] \right) \\ \mathfrak{J}_i &= \frac{e}{m_i} \left( \mathfrak{E} + \left[ \frac{\mathbf{v}_i}{c} \mathfrak{H} \right] \right). \end{aligned} \right\} \quad (82)$$

An Stelle der Geschwindigkeiten kann wegen Gl. (79) und (1)

$$\mathbf{v}_e = \mathfrak{B} - \frac{m_i}{e \varrho_L} \mathbf{j}; \quad \mathbf{v}_i = \mathfrak{B} + \frac{m_e}{e \varrho_L} \mathbf{j} \quad (83)$$

mit

$$\varrho_L = \varrho_e + \varrho_i \quad (84)$$

gesetzt werden, so daß

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{J}_e &= -\frac{e}{m_e} \left( \mathfrak{E} + \left[ \frac{\mathfrak{B}}{c} \mathfrak{H} \right] \right) - \frac{m_i}{e \varrho_L c} [\mathbf{j} \mathfrak{H}] \\ \mathfrak{J}_i &= \frac{e}{m_i} \left( \mathfrak{E} + \left[ \frac{\mathfrak{B}}{c} \mathfrak{H} \right] \right) + \frac{m_e}{e \varrho_L c} [\mathbf{j} \mathfrak{H}] \end{aligned} \right\} \quad (85)$$

gilt.

Wegen  $n_e = n_i = n_L$  ist  $\operatorname{grad} p_e = \operatorname{grad} p_i = \frac{1}{2} \operatorname{grad} p$ .

Führt man diese Beziehungen und Gl. (53) in Gl. (81) ein, so folgt

$$\mathbf{j} = \sigma \left\{ \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [\mathfrak{B} \mathfrak{H}] - \frac{1}{e n_L} \frac{m_i - m_e}{m_i + m_e} \left( \frac{1}{c} [\mathbf{j} \mathfrak{H}] - \frac{1}{2} \operatorname{grad} p \right) + \frac{\alpha k}{2e} \operatorname{grad} T \right\} \quad (86)$$

mit der Abkürzung

$$\sigma = e^2 \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_i} \right)^2 L_{11}. \quad (87)$$

Vernachlässigt man nun noch  $m_e$  gegen  $m_i$ , dann resultiert

$$\mathbf{j} = \sigma \left\{ \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [\mathfrak{B} \mathfrak{H}] - \frac{1}{en_L} \left( \frac{1}{c} [\mathbf{j} \mathfrak{H}] - \frac{1}{2} \text{grad } p \right) + \frac{\alpha \hbar}{2e} \text{grad } T \right\}, \quad (88)$$

eine erweiterte Form des OHMSchen Gesetzes. Mit Hilfe der Kraftgleichung

$$\varrho \frac{d\mathfrak{B}}{dt} = \frac{1}{c} [\mathbf{j} \mathfrak{H}] - \text{grad } p, \quad (89)$$

in der die elektrische Feldstärke wegen der Quasineutralität nicht zum Tragen kommt, kann in der  $\mathbf{j}$ -Gleichung

$$\frac{1}{c} [\mathbf{j} \mathfrak{H}] - \frac{1}{2} \text{grad } p = \varrho \frac{d\mathfrak{B}}{dt} + \frac{1}{2} \text{grad } p \quad (90)$$

gesetzt werden.

Nach Gl. (88) kann also ein Strom erzeugt werden:

1. durch die elektrische Feldstärke, die sich aus der divergenzfreien angelegten  $\mathfrak{E}^a$  und der von den (schwachen) Raumladungen gemäß  $\text{div } \mathfrak{E} = 4\pi \varrho_{el}$  herrührenden  $\mathfrak{E}'$  zusammensetzt (im stationären Zustand stellt sich letztere gerade so ein, daß  $\text{div } \mathbf{j} = 0$  ist),

2. durch Induktionsspannungen, wenn sich das Plasma in einem Magnetfeld bewegt;

3. durch die HALL-Spannung,

4. durch einen Druckgradienten und schließlich

5. durch einen Temperaturgradienten.

Die letzten drei Kräfte mit ihren Koeffizienten nennt man eingeprägte Kräfte  $\mathfrak{E}^e$ , die zwar die Dimension und die Wirkung einer elektrischen Feldstärke haben, aber in ihrem physikalischen Charakter natürlich keine Feldstärke darstellen, wenn sie auch oft von einer solchen kompensiert werden.

Man kann als äußere Kräfte noch zusätzlich die Trägheitskräfte  $-d\mathbf{v}_e/dt$  und  $-d\mathbf{v}_i/dt$  einführen und erschließt damit das Gebiet der Plasmaschwingungen.

Für den Energiestrom im reinen Plasma findet man aus Gl. (56) und (79)

$$\mathfrak{B} = - \left( \frac{\alpha \hbar T}{2m_e} + \hbar_e - \hbar_i \right) \frac{m_e}{e} \mathbf{j} - \kappa_{\mathfrak{B}=0} \text{grad } T. \quad (91)$$

Führt man die Enthalpien unter Vernachlässigung der Ionenanregungsenergie ein und bildet die für die Energiegleichung interessierende  $\text{div } \mathfrak{B}$  für den Fall eines stationären Stromes  $\text{div } \mathbf{j} = 0$ , dann wird

$$\text{div } \mathfrak{B} = - \frac{(\alpha + 5) \hbar}{2e} \mathbf{j} \text{grad } T - \text{div } (\kappa_{\mathfrak{B}=0} \text{grad } T). \quad (92)$$

Man sieht, daß auch mit dem elektrischen Strom ein Energiestrom verbunden ist, der aber nur dann in der Energiebilanz mitwirkt, wenn in  $j$ -Richtung ein  $\text{grad } T$  existiert.

Wir benötigen nun noch den Wert für die Koeffizienten  $\sigma, \alpha$  und  $\kappa_{\beta=0}$ , die von SPITZER [9], [10] mit der BOLTZMANNschen Stoßgleichung für das reine Plasma ausgerechnet sind:

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \frac{2m_e v_e^3}{e^2 Z \log q} \left( \frac{2}{3\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \gamma_E, \\ \alpha &= 3 \frac{\gamma_T}{\gamma_E}, \\ \kappa_{\beta=0} &= \frac{20m_e^2 k v_e^5}{3e^4 Z \log q} \left( \frac{2}{3\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \delta_T \left( 1 - \frac{3}{5} \frac{\delta_E \gamma_T}{\delta_T \gamma_E} \right), \\ v_e^2 &= \frac{3kT}{m_e}; \quad Z = \sum \frac{n_Z Z^2}{n_e}; \quad q = \frac{kT}{e^2 Z n_e^{\frac{1}{3}}}. \end{aligned} \right\} \quad (93)$$

Tabelle 1. Werte für die Transportkoeffizienten

	$Z=1$	$Z=2$	$Z=4$	$Z=16$	$Z=\infty$
$\gamma_E$ . . .	0,5816	0,6833	0,7849	0,9225	1,000
$\gamma_T$ . . .	0,2727	0,4131	0,5714	0,8279	1,000
$\delta_E$ . . .	0,4652	0,5787	0,7043	0,8870	1,000
$\delta_T$ . . .	0,2252	0,3563	0,5133	0,7907	1,000

$Z$  ist die mittlere Ionenladungszahl. Die Wärmeleitfähigkeit des reinen Plasmas ist wegen der großen Geschwindigkeit der Elektronen sehr groß und überragt die meisten anderen Wärmeleitprozesse. Außerdem ist das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz gültig; man erhält nämlich durch Ausrechnung für  $Z=1$

$$\frac{\kappa_{\beta=0}}{\sigma} = 2 \frac{k^2}{e^2} T \quad (94)$$

in Übereinstimmung mit LORENTZ. — Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß alle Koeffizienten von der Trägerdichte praktisch unabhängig sind.

VIII. Thermodynamische Gleichungen für ein Plasma  
mit drei Komponenten

Bisher haben wir nur ein Zweiersystem behandelt und die Theorie auf ein reagierendes Gas und ein reines Plasma angewendet. Da ein großer Teil der Gleichungen schon unter Verwendung des  $\sum$ -Zeichens geschrieben wurde, fällt es nun nicht schwer, sie formal auf ein Dreier-

system zu erweitern. Hierfür lauten die phänomenologischen Ansätze

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{J}_1 &= L_{11} \mathfrak{X}_1 + L_{12} \mathfrak{X}_2 + L_{13} \mathfrak{X}_3 + L_{1u} \mathfrak{X}_u, \\ \mathfrak{J}_2 &= L_{21} \mathfrak{X}_1 + L_{22} \mathfrak{X}_2 + L_{23} \mathfrak{X}_3 + L_{2u} \mathfrak{X}_u, \\ \mathfrak{J}_3 &= L_{31} \mathfrak{X}_1 + L_{32} \mathfrak{X}_2 + L_{33} \mathfrak{X}_3 + L_{3u} \mathfrak{X}_u, \\ \mathfrak{B} &= L_{u1} \mathfrak{X}_1 + L_{u2} \mathfrak{X}_2 + L_{u3} \mathfrak{X}_3 + L_{uu} \mathfrak{X}_u, \end{aligned} \right\} \quad (95)$$

$$\left. \begin{aligned} \sum_k \mathfrak{J}_k &= 0; \quad \sum_{\bar{k}} L_{\bar{k}l} = 0; \quad L_{\bar{k}l} = L_{l\bar{k}}; \quad \sum_l L_{\bar{k}l} = 0; \\ \sum_{\bar{k}} L_{\bar{k}u} &= 0; \quad L_{ul} = L_{\bar{k}u}; \quad \sum_l L_{lu} = 0. \end{aligned} \right\}$$

Ersetzt man jeweils das dritte Glied mittels der Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} L_{k3} \mathfrak{X}_3 &= -L_{k1} \mathfrak{X}_1 - L_{k2} \mathfrak{X}_2, \\ L_{u3} \mathfrak{X}_3 &= -L_{u1} \mathfrak{X}_1 - L_{u2} \mathfrak{X}_2, \end{aligned} \right\} \quad (96)$$

so folgt

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{J}_1 &= L_{11}(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + L_{12}(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3) + L_{1u} \mathfrak{X}_u, \\ \mathfrak{J}_2 &= L_{21}(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + L_{22}(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3) + L_{2u} \mathfrak{X}_u, \\ \mathfrak{B} &= L_{u1}(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + L_{u2}(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3) + L_{uu} \mathfrak{X}_u, \\ \mathfrak{J}_3 &= -\mathfrak{J}_1 - \mathfrak{J}_2. \end{aligned} \right\} \quad (97)$$

Denken wir uns nun in einem speziellen Versuch  $\mathfrak{X}_u = 0$  gesetzt, dann fließen Diffusionsströme  $\mathfrak{J}_k$ , von denen jeder die Energie  $Q_k^*$  transportiert. Die Summe dieser Energieströme muß unter der gemachten Voraussetzung mit  $\mathfrak{B}$  übereinstimmen

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{J}_1 Q_1^* &= L_{11} Q_1^* (\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + L_{12} Q_1^* (\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3), \\ \mathfrak{J}_2 Q_2^* &= L_{21} Q_2^* (\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + L_{22} Q_2^* (\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3), \\ \mathfrak{J}_1 Q_1^* + \mathfrak{J}_2 Q_2^* &= (L_{11} Q_1^* + L_{21} Q_2^*)(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + (L_{12} Q_1^* + L_{22} Q_2^*)(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3), \\ \mathfrak{B} &= L_{u1}(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3) + L_{u2}(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3). \end{aligned} \right\} \quad (98)$$

Da die  $\mathfrak{X}$ -Kräfte beliebig wählbar sind, müssen die beiden letzten Gleichungen gliedweise übereinstimmen und die entsprechenden Koeffizienten gleich sein

$$\left. \begin{aligned} L_{u1} &= L_{1u} = L_{11} Q_1^* + L_{21} Q_2^*, \\ L_{u2} &= L_{2u} = L_{12} Q_1^* + L_{22} Q_2^*. \end{aligned} \right\} \quad (99)$$

Verwenden wir dies in Gl. (97), dann folgt allgemein:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{J}_1 &= L_{11}(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3 + Q_1^* \mathfrak{X}_u) + L_{12}(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3 + Q_2^* \mathfrak{X}_u), \\ \mathfrak{J}_2 &= L_{21}(\mathfrak{X}_1 - \mathfrak{X}_3 + Q_1^* \mathfrak{X}_u) + L_{22}(\mathfrak{X}_2 - \mathfrak{X}_3 + Q_2^* \mathfrak{X}_u), \\ \mathfrak{B} &= Q_1^* \mathfrak{J}_1 + Q_2^* \mathfrak{J}_2 + (L_{uu} - L_{1u} Q_1^* - L_{2u} Q_2^*) \mathfrak{X}_u. \end{aligned} \right\} \quad (100)$$



Das letzte Glied mit  $\mathfrak{X}_u$  ist die Kontaktwärmeleitung, wenn also keine Ströme fließen.  $Q_1^*$  ist der unter Umständen auch negative Energieüberschuß, der von einem Gramm der Sorte „1“ mehr transportiert wird als von einem Gramm der Sorte „3“. Entsprechendes gilt für  $Q_2^*$ . Wenn wir nun den Index „1“ auf die Elektronen, den Index „2“ auf die Ionen und den Index „3“ auf die Neutralteilchen eines Plasmas beziehen, ist es zweckmäßiger, an Stelle von  $\mathfrak{S}_e$  und  $\mathfrak{S}_i$  die elektrische Stromdichte bei Quasineutralität

$$\mathfrak{j} = -e \left( \frac{\mathfrak{S}_e}{m_e} - \frac{\mathfrak{S}_i}{m_i} \right) \quad (101)$$

und den Massenstrom der Ladungsträger

$$\mathfrak{S}_L = \mathfrak{S}_e + \mathfrak{S}_i = -\mathfrak{S}_0 \quad (102)$$

einzuführen. Mit den Abkürzungen

$$\left. \begin{aligned} L_{e1} &= -e \left( \frac{L_{11}}{m_e} - \frac{L_{21}}{m_i} \right); & L_{i1} &= -e \left( \frac{L_{12}}{m_e} - \frac{L_{22}}{m_i} \right), \\ L_{e3} &= L_{11} + L_{21}; & L_{i3} &= L_{12} + L_{22}; & L_{12} &= L_{21} \end{aligned} \right\} \quad (103)$$

ist dann:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{j} &= L_{e1}(\mathfrak{X}_e - \mathfrak{X}_0 + Q_e^* \mathfrak{X}_u) + L_{i1}(\mathfrak{X}_i - \mathfrak{X}_0 + Q_i^* \mathfrak{X}_u), \\ \mathfrak{S}_L &= L_{e3}(\mathfrak{X}_e - \mathfrak{X}_0 + Q_e^* \mathfrak{X}_u) + L_{i3}(\mathfrak{X}_i - \mathfrak{X}_0 + Q_i^* \mathfrak{X}_u), \\ \mathfrak{B} &= (Q_i^* - Q_e^*) \frac{m_e}{e} \mathfrak{j} + (m_e Q_e^* + m_i Q_i^*) \frac{1}{m_0} \mathfrak{S}_L + \kappa_{\mathfrak{B}=0} T \mathfrak{X}_u. \end{aligned} \right\} \quad (104)$$

Für die  $\mathfrak{X}$ -Kräfte schreiben wir wieder

$$\mathfrak{X}_k = \mathfrak{F}_k - T \operatorname{grad} \frac{\mu_k}{T}; \quad \mathfrak{X}_u = -\frac{1}{T} \operatorname{grad} T \quad (105)$$

und wählen als äußere Kräfte elektrische und magnetische Felder und die Gravitation:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{F}_e &= -\frac{e}{m_e} \left( \mathfrak{E} + \left[ \frac{\mathbf{v}_e}{c} \mathfrak{H} \right] \right) + \mathfrak{g} - \frac{d\mathbf{v}_e}{dt}, \\ \mathfrak{F}_i &= \frac{e}{m_i} \left( \mathfrak{E} + \left[ \frac{\mathbf{v}_i}{c} \mathfrak{H} \right] \right) + \mathfrak{g} - \frac{d\mathbf{v}_i}{dt}, \\ \mathfrak{F}_0 &= \mathfrak{g} - \frac{d\mathbf{v}_0}{dt}. \end{aligned} \right\} \quad (106)$$

Mit den  $\mathfrak{X}$ -Kräften erscheint in der  $\mathfrak{j}$ -Gleichung (104) die Summe

$$\left. \begin{aligned} &-L_{e1} \left( \frac{e}{m_e} \mathfrak{E} + \frac{e}{m_e} \left[ \frac{\mathbf{v}_e}{c} \mathfrak{H} \right] \right) + L_{i1} \left( \frac{e}{m_i} \mathfrak{E} + \frac{e}{m_i} \left[ \frac{\mathbf{v}_i}{c} \mathfrak{H} \right] \right) \\ &= e \left( \frac{L_{i1}}{m_i} - \frac{L_{e1}}{m_e} \right) \mathfrak{E} + \frac{e}{c} \left( \frac{L_{i1}}{m_i} [\mathbf{v}_i \mathfrak{H}] - \frac{L_{e1}}{m_e} [\mathbf{v}_e \mathfrak{H}] \right) \\ &= c \left( \frac{L_{i1}}{m_i} - \frac{L_{e1}}{m_e} \right) \left( \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v}_L \mathfrak{H}] \right) + \frac{1}{c Q_L} \left( L_{i1} \frac{m_e}{m_i} + L_{e1} \frac{m_i}{m_e} \right) [\mathfrak{j} \mathfrak{H}], \end{aligned} \right\} \quad (107)$$

die mit den Definitionsgleichungen

$$\left. \begin{aligned} \varrho_e + \varrho_i &= \varrho_L; \quad \varrho_L \mathbf{v}_L = \varrho_e \mathbf{v}_e + \varrho_i \mathbf{v}_i; \quad \dot{\mathbf{i}} = e n_L (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_e); \\ n_e &= n_i = n_L; \quad \mathbf{v}_i = \mathbf{v}_L + \frac{m_e}{e} \frac{\dot{\mathbf{i}}}{\varrho_L}; \quad \mathbf{v}_e = \mathbf{v}_L - \frac{m_i}{e} \frac{\dot{\mathbf{i}}}{\varrho_L} \end{aligned} \right\} \quad (108)$$

umgeformt wurde.

Die Gravitationskräfte  $\mathbf{g}$  heben sich in jeder Kraftdifferenz auf, werden aber später als Ursache für den Druckgradienten wiederkommen.

Die auftretende Summe der Trägheitsglieder

$$-L_{ei} \frac{d\mathbf{v}_e}{dt} - L_{ii} \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} + (L_{ei} + L_{ii}) \frac{d\mathbf{v}_0}{dt} \quad (109)$$

geht unter Verwendung von Gl. (1) und (108) über in

$$(L_{ei} + L_{ii}) \frac{\varrho}{\varrho_0} \frac{d}{dt} (\mathfrak{B} - \mathbf{v}_L) - e \left( \frac{L_{ii}}{m_i} - \frac{L_{ei}}{m_e} \right) \frac{m_e m_i}{e^2} \frac{d(\dot{\mathbf{i}}/\varrho_L)}{dt}, \quad (110)$$

wobei die Dichten  $\varrho_k$  lokal konstant gehalten werden:

$$\varrho_L \frac{d\mathbf{v}_L}{dt} \approx \varrho_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} + \varrho_e \frac{d\mathbf{v}_e}{dt}; \quad \varrho \frac{d\mathfrak{B}}{dt} \approx \varrho_0 \frac{d\mathbf{v}_0}{dt} + \varrho_L \frac{d\mathbf{v}_L}{dt}. \quad (111)$$

Für den Term  $T \text{grad}(\mu_k/T)$  der  $\mathfrak{K}_k$ -Kräfte verwenden wir Gl. (34).

Die Druckglieder

$$-L_{ei} \frac{1}{\varrho_e} \text{grad } p_e - L_{ii} \frac{1}{\varrho_i} \text{grad } p_i + (L_{ei} + L_{ii}) \frac{1}{\varrho_0} \text{grad } p_0 \quad (112)$$

fassen wir mit Hilfe von

$$p_L = p_i + p_e \quad \text{und} \quad p = p_0 + p_L \quad (113)$$

zusammen zu

$$-\left( \frac{L_{ei}}{2\varrho_e} + \frac{L_{ii}}{2\varrho_i} + \frac{L_{ei} + L_{ii}}{\varrho_0} \right) \text{grad } p_L + (L_{ei} + L_{ii}) \frac{1}{\varrho_0} \text{grad } p. \quad (114)$$

Da der Druckgradient und die Schwerpunktsbeschleunigung eine Folge der äußeren Kräfte sind, können wir schreiben

$$(L_{ei} + L_{ii}) \frac{1}{\varrho_0} \left( \varrho \frac{d\mathfrak{B}}{dt} + \text{grad } p \right) = (L_{ei} + L_{ii}) \frac{1}{\varrho_0} \left( \frac{1}{c} [\dot{\mathbf{i}} \mathfrak{H}] + \varrho \mathbf{g} \right). \quad (115)$$

Alle Temperaturglieder ergeben schließlich

$$[L_{ei}(Q_e^* - h_e + h_0) + (L_{ii}(Q_i^* - h_i + h_0))] \frac{\text{grad } T}{T}. \quad (116)$$

Damit wird die Stromdichte

$$\left. \begin{aligned} \dot{\mathbf{i}} &= e \left( \frac{L_{ii}}{m_i} - \frac{L_{ei}}{m_e} \right) \left[ \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v}_L \mathfrak{H}] - \frac{m_e m_i}{e^2} \frac{d}{dt} \left( \frac{\dot{\mathbf{i}}}{\varrho_L} \right) \right] + \\ &+ \left[ \left( L_{ii} \frac{m_e}{m_i} + L_{ei} \frac{m_i}{m_e} \right) \frac{1}{\varrho_L} + (L_{ii} + L_{ei}) \frac{1}{\varrho_0} \right] \frac{1}{c} [\dot{\mathbf{i}} \mathfrak{H}] - \\ &- (L_{ii} + L_{ei}) \frac{\varrho}{\varrho_0} \left( \frac{d\mathbf{v}_L}{dt} - \mathbf{g} \right) - \left( \frac{L_{ii}}{2\varrho_i} + \frac{L_{ei}}{2\varrho_e} + \frac{L_{ii} + L_{ei}}{\varrho_0} \right) \text{grad } p_L - \\ &- [L_{ei}(Q_e^* - h_e + h_0) + L_{ii}(Q_i^* - h_i + h_0)] \frac{\text{grad } T}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (117)$$

Die Gleichung für  $\mathfrak{S}_L$  hat gemäß Gl. (104) ganz dieselbe Form wie die  $j$ -Gleichung (117), nur ist der Index  $j$  an den  $L$ -Koeffizienten durch den Index  $\mathfrak{S}$  zu ersetzen. Sie wird aber handlicher, wenn man das erste Glied mit der Feldstärke usw. mit Hilfe der  $j$ -Gleichung eliminiert, so daß man dann leicht den  $\mathfrak{S}_L$ -Strom, soweit er durch die elektrische Stromdichte  $j$  hervorgerufen ist, für sich betrachten kann. Wir lösen also Gl. (117) nach  $\left[ \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [v_L \mathfrak{S}] - \frac{m_e m_i}{e^2} \frac{d}{dt} \left( \frac{j}{\varrho_L} \right) \right]$  auf und setzen dies in die  $\mathfrak{S}_L$ -Gleichung ein. Nach einigen Rechnungen ergibt sich

$$\mathfrak{S}_L = - \frac{\varrho_0 \varrho_L}{\varrho} b j + \frac{\varrho_0 \varrho_L}{\varrho} \frac{1}{a} \left\{ \frac{1}{c} [j \mathfrak{S}] + \varrho_L \left( g - \frac{dv_L}{dt} \right) - \text{grad } p_L - \right. \\ \left. - \frac{\varrho_L \varrho_0}{\varrho} \left[ \frac{m_e}{m_0} (Q_e^* - h_e + h_0) + \frac{m_i}{m_0} (Q_i^* - h_i + h_0) \right] \frac{\text{grad } T}{T} \right\}, \quad (118)$$

wobei

$$b = - \frac{\varrho}{\varrho_0 \varrho_L \sigma} (L_{i1} + L_{e1}); \quad \sigma = e \left( \frac{L_{i1}}{m_i} - \frac{L_{e1}}{m_e} \right); \quad \left. \frac{1}{a} = \left( \frac{\varrho}{\varrho_0 \varrho_L} \right)^2 \frac{(m_e + m_i)^2}{m_e m_i} \left( L_{12} - \frac{L_{e1} L_{i1}}{\sigma} \right) \right\} \quad (119)$$

ist. Mit denselben Abkürzungen schreibt sich

$$j = \sigma \left\{ \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [v_L \mathfrak{S}] - \frac{m_e m_i}{e^2} \frac{d}{dt} \left( \frac{j}{\varrho_L} \right) - \left[ b + \frac{m_i - m_e}{e \varrho_L} \right] \frac{1}{c} [j \mathfrak{S}] + \right. \\ + b \varrho_L \left( \frac{dv_L}{dt} - g \right) + \left[ b + \frac{m_i - m_e}{2e \varrho_L} \right] \text{grad } p_L + \\ + \frac{1}{m_e + m_i} \left[ m_e \left( b \frac{\varrho_0 \varrho_L}{\varrho} + \frac{m_i}{e} \right) (Q_e^* - h_e + h_0) + \right. \\ \left. + m_i \left( b \frac{\varrho_0 \varrho_L}{\varrho} - \frac{m_e}{e} \right) (Q_i^* - h_i + h_0) \right] \frac{\text{grad } T}{T} \right\}. \quad (120)$$

Der Vollständigkeit halber schreiben wir noch die Energiestromgleichung hinzu:

$$\mathfrak{W} = (Q_i^* - Q_e^*) \frac{m_e}{e} j + (m_e Q_e^* + m_i Q_i^*) \frac{1}{m_0} \mathfrak{S}_L - \kappa_{\mathfrak{S}=0} \text{grad } T. \quad (121)$$

## IX. Die Massenströme im Dreikomponentenplasma nach SCHLÜTER

Auch an dieser Stelle wollen wir andeuten, daß man dieses Gleichungssystem für die Diffusionsströme aus den Einzelkraftgleichungen gewinnen kann, wie es SCHLÜTER, allerdings ohne Thermokräfte, gemacht hat. Man hat sich nur für einen Augenblick jeweils eine Komponente des Dreiersystems wegzudenken und auf die Stoßprozesse, die zur Reibung und Thermokraft führen, die Gesetze des Zweiersystems anzuwenden.

Dann kann man nach Verwendung von (66) schreiben

$$\left. \begin{aligned} \varrho_1 \frac{dv_1}{dt} + n_1 n_2 \varepsilon_{12} (v_1 - v_2) + n_1 n_3 \varepsilon_{13} (v_1 - v_3) \\ = \mathfrak{F}_1 \varrho_1 - \text{grad } p_1 - \varrho_1 \left( \frac{\varrho_2 \alpha_{12}}{m_1 \varrho_2 + m_2 \varrho_1} + \frac{\varrho_3 \alpha_{13}}{m_1 \varrho_3 + m_3 \varrho_1} \right) k \text{ grad } T, \\ \varrho_2 \frac{dv_2}{dt} + n_2 n_1 \varepsilon_{21} (v_2 - v_1) + n_2 n_3 \varepsilon_{23} (v_2 - v_3) \\ = \mathfrak{F}_2 \varrho_2 - \text{grad } p_2 - \varrho_2 \left( \frac{\varrho_1 \alpha_{21}}{m_2 \varrho_1 + m_1 \varrho_2} + \frac{\varrho_3 \alpha_{23}}{m_2 \varrho_3 + m_3 \varrho_2} \right) k \text{ grad } T, \\ \varrho_3 \frac{dv_3}{dt} + n_3 n_1 \varepsilon_{31} (v_3 - v_1) + n_3 n_2 \varepsilon_{32} (v_3 - v_2) \\ = \mathfrak{F}_3 \varrho_3 - \text{grad } p_3 - \varrho_3 \left( \frac{\varrho_1 \alpha_{31}}{m_3 \varrho_1 + m_1 \varrho_3} + \frac{\varrho_2 \alpha_{32}}{m_3 \varrho_2 + m_2 \varrho_3} \right) k \text{ grad } T. \end{aligned} \right\} \quad (122)$$

Die Summe aller Gleichungen gibt wieder die bekannte Kraftgleichung für den Schwerpunkt. Die Summe der Reibungskräfte muß verschwinden, woraus zu schließen ist, daß  $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$  ist. Aus dem gleichen Grunde muß aber für die Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha_{kl} = -\alpha_{lk}$  gelten. Auf der rechten Seite stehen, wenn man noch die Beschleunigungsglieder mit herübernimmt, die mit  $\varrho_k$  multiplizierten  $\mathfrak{F}$ -Kräfte. Um nun zunächst die  $j$ -Gleichung zu finden, multiplizieren wir die erste der Einzelkraftgleichungen mit  $\varepsilon_{23}$  und die zweite mit  $\varepsilon_{13}$  und subtrahieren die zweite von der ersten. Die Reibungsglieder lassen sich dann in die Stromdichte  $j = en_L(v_i - v_e)$  umwandeln, wobei rechts vor der als äußere Kraft eingeführten Feldstärke die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = e^2 \frac{n_L(\varepsilon_{i0} + \varepsilon_{e0})}{n_L(\varepsilon_{i0} \varepsilon_{ie} + \varepsilon_{e0} \varepsilon_{ei}) + n_0 \varepsilon_{i0} \varepsilon_{e0}} \quad (123)$$

erscheint, die so auf die Reibungskoeffizienten zurückgeführt ist.

Auch die folgenden Glieder stimmen mit Gl. (120) überein, wenn man

$$b = \frac{\varrho_e \varepsilon_{i0} - \varrho_i \varepsilon_{e0}}{e \varrho_L n_L(\varepsilon_{i0} + \varepsilon_{e0})} \quad (124)$$

in Einklang mit SCHLÜTER setzt. In dessen  $j$ -Gleichung sind allerdings noch kleine Rechenfehler zu beheben.

Bei den Thermokräften verwenden wir für  $\alpha_{ei}$  den von L. SPITZER berechneten Wert  $\alpha_{ei} = 3 \frac{\gamma_T}{\gamma_E}$ , während für die übrigen  $\alpha$ -Faktoren die rohe Formel (69) eingesetzt werden kann.

Die Ausrechnung liefert unter konsequenter Vernachlässigung von  $m_e$  gegen  $m_i$  und  $m_0$  auch in den Thermogliedern Übereinstimmung in den beiden  $j$ -Gleichungen, wenn man verlangt, daß

$$Q_e^* - h_e + h_0 = \frac{kT}{2m_e} (\alpha_{ei} - 1) \quad (125)$$

$$Q_i^* - h_i + h_0 = \frac{kT}{2m_i} \left( \alpha_{ei} + \frac{\varrho_i}{\varrho_e + \varrho_0} \right). \quad (126)$$

Die  $\mathfrak{J}_L$ -Gleichung ohne das  $j$ -Glied finden wir sehr einfach, wenn wir  $j=0$ , d.h.  $v_i=v_e$  setzen. Dann schrumpft das System der Einzelgleichungen zu einem Zweiersystem mit neuen Reibungsfaktoren und neuen Kraftkombinationen zusammen, wenn man die Summe der ersten beiden Gleichungen als neue Kraftgleichung für die Ladungsträger auffaßt. Es folgen dann die beiden Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \varrho_L \frac{dv_L}{dt} + n_L n_0 \varepsilon_{L0} (v_L - v_0) \\ = \mathfrak{F}_e \varrho_e - \text{grad } p_e - \varrho_e \left( \frac{\varrho_0 \alpha_{ei}}{m_e \varrho_i + m_i \varrho_e} + \frac{\varrho_0 \alpha_{e0}}{m_e \varrho_0 + m_0 \varrho_e} \right) k \text{ grad } T + \\ + \mathfrak{F}_i \varrho_i - \text{grad } p_i - \varrho_i \left( \frac{\varrho_e \alpha_{ie}}{m_i \varrho_e + m_e \varrho_i} + \frac{\varrho_0 \alpha_{i0}}{m_i \varrho_0 + m_0 \varrho_i} \right) k \text{ grad } T, \\ \varrho_0 \frac{dv_0}{dt} + n_0 n_L \varepsilon_{e0} (v_0 - v_L) \\ = \mathfrak{F}_0 \varrho_0 - \text{grad } p_0 - \varrho_0 \left( \frac{\varrho_e \alpha_{e0}}{m_0 \varrho_e + m_e \varrho_0} + \frac{\varrho_i \alpha_{i0}}{m_0 \varrho_i + m_i \varrho_0} \right) k \text{ grad } T \end{aligned} \right\} \quad (126)$$

mit

$$\varepsilon_{0L} = \varepsilon_{L0} = \varepsilon_{e0} + \varepsilon_{i0} \quad \text{und} \quad n_L = n_e = n_i. \quad (127)$$

An die Stelle von  $\mathfrak{F}_1$  usw. im Zweiersystem (63) tritt also hier

$$\mathfrak{F}_L = \frac{\mathfrak{F}_e \varrho_e + \mathfrak{F}_i \varrho_i}{\varrho_e + \varrho_i} \quad \text{usw.} \quad (128)$$

Dieselbe Umformung, die beim Zweiersystem von den Reibungsgliedern auf den Massenstrom  $\mathfrak{F}_1$  führte, ergibt hier den gemeinsamen Strom der Ladungsträger gegenüber dem Neutralgas ohne  $j$

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{J}_L = \varrho_L (v_L - \mathfrak{B}) = \frac{\varrho_L \varrho_0}{\varrho} (v_L - v_0), \\ \mathfrak{J}_L = \left( \frac{\varrho_L \varrho_0}{\varrho} \right)^2 \frac{1}{n_L n_0 \varepsilon_{L0}} \left( \frac{\mathfrak{F}_e \varrho_e + \mathfrak{F}_i \varrho_i}{\varrho_L} - \mathfrak{F}_0 - \frac{dv_L}{dt} - \frac{dv_0}{dt} - \right. \\ \left. - \frac{1}{\varrho_L} \text{grad } p_L + \frac{1}{\varrho_0} \text{grad } p_0 + \frac{\varrho}{\varrho_0 + \varrho_e} \frac{k}{2m_0} \text{grad } T \right) \end{aligned} \right\} \quad (129)$$

oder mit Gl. (34) und (35)

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{J}_L = \left( \frac{\varrho_L \varrho_0}{\varrho} \right)^2 \frac{1}{n_L n_0 \varepsilon_{L0}} \left( \frac{\mathfrak{F}_e \varrho_e + \mathfrak{F}_i \varrho_i}{\varrho_L} - \mathfrak{F}_0 - \frac{dv_L}{dt} - \frac{dv_0}{dt} - \right. \\ \left. - (v_L - v_0) \text{grad } p - \frac{kT}{\bar{m} c_L c_0} \text{grad } c_L + \frac{\varrho}{\varrho_0 + \varrho_e} \frac{k}{2m_0} \text{grad } T \right) \end{aligned} \right\} \quad (130)$$

mit

$$\bar{m} = m_L c_0 + m_0 c_L; \quad m_L = \frac{1}{2} (m_e + m_i) = \frac{m_0}{2}.$$

Bei den Thermokräften muß  $\alpha_{ei}$  herausfallen, weil die Thermokräfte zwischen den Ladungsträgern nicht ihren Schwerpunkt bewegen können. Gl. (130) stimmt mit Gl. (54) des Zweiersystems überein, wenn für den



ambipolaren Diffusionskoeffizienten, mit dem die Ladungsträger und Neutralteilchen ineinander diffundieren,

$$D_{\text{amb}} = \frac{2 k T}{(n_L + n_0) \varepsilon_{L0}} \quad (131)$$

und für den entsprechenden Thermodiffusionsfaktor

$$\alpha_{\text{amb}} = - \frac{1}{4} \frac{\varrho + \varrho_L}{\varrho_0 + \varrho_e} \quad (132)$$

gesetzt wird. [Vernachlässigt man in Gl. (131) das mit  $\sqrt{m_e}$  kleine  $\varepsilon_{e0}$ , dann findet man die bekannte Beziehung  $D_{\text{amb}} \approx 2 D_{i0}$  bestätigt.]

Um nun Gl. (129) und (118) ohne das j-Glied vergleichen zu können, ziehen wir noch einen Faktor  $\varrho_L \varrho_0 / \varrho$  in die Klammer von Gl. (129) hinein und verwenden die Kraftgleichung (89). Das Ergebnis liefert Übereinstimmung, wenn

$$a = n_L n_0 \varepsilon_{L0} \quad (133)$$

ist. Die vollständige Ausrechnung liefert schließlich auch auf beiden Wegen dasselbe j-Glied in der  $\mathfrak{J}_L$ -Gleichung, womit nicht nur die Gleichwertigkeit beider Methoden zur Ableitung der Massenstromgleichungen aufgezeigt ist, sondern auch gleichzeitig die aus der thermodynamischen Methode folgenden Koeffizienten auf gaskinetische Größen zurückgeführt sind. Die Energiegleichung liefert natürlich nur die Thermodynamik.

## X. Resultierende Stromgleichungen

Mit allen Koeffizienten und unter Vernachlässigung von  $m_e$  gegen  $m_i$  lauten die drei Stromgleichungen, wenn wir die zeitabhängigen Glieder noch auf die linke Seite nehmen und die Enthalpien

$$h_e = \frac{5}{2} \frac{k T}{m_e}, \quad (134)$$

$$h_i = \frac{5}{2} \frac{k T}{m_i} + \frac{E_I}{m_i}, \quad (135)$$

$$h_0 = \frac{5}{2} \frac{k T}{m_0} \quad (136)$$

ohne Berücksichtigung der Anregungsenergie verwenden:

$$\left. \begin{aligned} -\sigma b \varrho_L \frac{d v_L}{d t} + \sigma \frac{m_e m_i}{e^2} \frac{d}{d t} \left( \frac{j}{\varrho_L} \right) + j = \sigma \left\{ \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [v_L \mathfrak{H}] - \right. \\ \left. - \left( b + \frac{m_i}{e \varrho_L} \right) \frac{1}{c} [j \mathfrak{H}] - \varrho_L b g + \left( b + \frac{m_i}{2 e \varrho_L} \right) \text{grad } p_L + \right. \\ \left. + \left[ \alpha_{ei} - \frac{e n_0 \varrho_L}{\varrho_0 + \varrho_e} \left( b + \frac{m_i}{e \varrho_L} \right) \right] \frac{k}{2 e} \text{grad } T \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (137)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{a} \frac{\varrho_0 \varrho_L}{\varrho} \varrho_L \frac{d v_L}{dt} + \mathfrak{J}_L = - \frac{\varrho_0 \varrho_L}{\varrho} b \dot{\mathbf{j}} + \\ + \frac{1}{a} \frac{\varrho_0 \varrho_L}{\varrho} \left\{ \varrho_L \mathfrak{g} + \frac{1}{c} [\dot{\mathbf{j}} \mathfrak{H}] - \text{grad } p_L + \frac{\varrho_L \varrho_0}{\varrho_0 + \varrho_e} \frac{k}{2 m_0} \text{grad } T \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (138)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{B} = - \frac{kT}{2e} \left( 5 + \alpha_{ei} - \frac{\varrho_0}{\varrho_0 + \varrho_e} \right) \dot{\mathbf{j}} + \\ + \frac{kT}{2m_0} \left( 5 + \frac{2E_I}{kT} - \frac{\varrho}{\varrho_0 + \varrho_e} \right) \mathfrak{J}_L - \kappa_{\mathfrak{B}=0} \text{grad } T. \end{aligned} \right\} \quad (139)$$

Für  $\varrho_0 = 0$  geht die  $\dot{\mathbf{j}}$ -Gleichung in die des Zweiersystems über, wenn man die allgemeine Kraftgleichung (13) beachtet, die die mit dem Faktor  $b$  behafteten Glieder zum Verschwinden bringt. Der ambipolare Massenstrom  $\mathfrak{J}_L$  entfällt für  $\varrho_0 = 0$  vollständig, weswegen auch das  $\mathfrak{J}_L$ -Glied in der Energiestromgleichung  $\mathfrak{B}$  zu Null wird.

Setzt man dagegen  $\dot{\mathbf{j}} = 0$ , dann bleibt ein ambipolarer Massenstrom und der damit verbundene Energiestrom.

Um eine bessere Vergleichsmöglichkeit mit den  $\mathfrak{B}$ -Gleichungen des Zweiersystems zu gewinnen, wählen wir an Stelle von Gl. (138) eine Schreibweise, die man am einfachsten auf Gl. (130) unter Verwendung von

$$\text{grad } c_L = \frac{\partial c_L}{\partial p} \text{grad } p + \frac{\partial c_L}{\partial T} \text{grad } T \quad (140)$$

aufbaut:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{B}_{\dot{\mathbf{j}}=0} = \left( \frac{5kT}{2m_0} + \frac{E_I}{m_0} + \frac{\alpha_{\text{amb}} kT}{\bar{m}} \right) \varrho D_{\text{amb}} \left\{ c_L c_0 \frac{1}{p_L} \frac{1}{c} [\dot{\mathbf{j}} \mathfrak{H}] - \right. \\ \left. - \left( c_L c_0 \frac{1+c_L}{2p} + \frac{\partial c_L}{\partial p} \right) \text{grad } p - \right. \\ \left. - \left( c_L c_0 \alpha_{\text{amb}}/T + \frac{\partial c_L}{\partial T} \right) \text{grad } T \right\} - \kappa_{\mathfrak{B}=0} \text{grad } T \end{aligned} \right\} \quad (141)$$

mit

$$\bar{m} = \frac{m_0}{2} (1 + c_L).$$

Der Beitrag des Magnetfeldes und des Druckgradienten liegt in praktisch vorkommenden Fällen wesentlich unter den übrigen Gliedern, sind aber zum Teil den folgenden Gliedern entgegen gerichtet. Der Faktor vor  $\text{grad } T$  ist der totale Wärmeleitwert

$$\left. \begin{aligned} \kappa_{\dot{\mathbf{j}}=0} = \left( \frac{5}{2} \frac{kT}{m_0} + \frac{E_I}{m_0} + \frac{\alpha_{\text{amb}} kT}{\bar{m}} \right) \varrho D_{\text{amb}} \times \\ \times \left( c_L c_0 \alpha_{\text{amb}}/T + \frac{\partial c_L}{\partial T} \right) + \kappa_{\mathfrak{B}=0} \end{aligned} \right\} \quad (142)$$

wenn kein elektrischer Strom in Richtung  $\text{grad } T$  fließt. Darin ist der Term mit  $\partial c_L / \partial T$  charakteristisch für die ambipolare Diffusion, erzeugt

durch den Konzentrationsabfall mit der Temperatur, und der Term  $c_L c_0 \alpha_{\text{amb}}/T$  für die viel kleinere ambipolare Thermodiffusion. Die erste Klammer enthält die vom Massenstrom getragene Überführungsenergie, im wesentlichen die Ionisierungsenergie. Beide Diffusionsvorgänge sind im Gegensatz zu den Dissoziationsvorgängen nicht von Bedeutung, weil die Diffusionsgeschwindigkeit der Ladungsträger durch die großen Querschnitte der Neutralteilchen gegenüber Elektronen und auch Ionen stark gehemmt ist. Dagegen ist in  $\kappa_{\beta=0}$  die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen enthalten, die bei größeren Ionisationsgraden sehr groß werden kann.

An Stelle der Konzentrationen kann man auch den Ionisationsgrad  $x$  mit den folgenden Beziehungen einführen:

$$c_e = \frac{m_e}{m_0} x, \quad c_i = \frac{m_i}{m_0} x, \quad c_0 = 1 - x$$

$$c_L = x, \quad c_0(1 + c_L) = 1 - x^2.$$

Mit den Ergebnissen dieser Rechnungen hat man nun in die Bilanzgleichungen, insbesondere in die für die Energiebilanz, einzugehen, um ein Plasmasystem, z. B. eine Lichtbogensäule, in ihrem Mechanismus verstehen zu können.

### Zusammenfassung

Mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse ist es möglich, für ein reines Plasma mit nur zwei entgegengesetzt geladenen Komponenten und für ein Plasma mit einer Neutralgaskomponente die Bilanz-, Massenstrom-, Energiestrom- und elektrischen Stromgleichungen aufzustellen. Wenn es auch nur in wenigen einfachen Fällen möglich ist, dieses Gleichungssystem zu lösen, so zeigt es doch die physikalischen Grundvorgänge auf, die sich in einem thermischen Plasma abspielen können.

Geht man in Gedanken von einer beliebigen Verteilung der Zustandsgrößen  $T$ ,  $p$ ,  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{H}$ ,  $x$  usw. aus, dann werden durch sie nach Maßgabe der Stromgleichungen Ströme von Massen  $\mathfrak{S}_k$ , Energien  $\mathfrak{B}$  und Ladungen  $j$  verursacht, durch deren Divergenz oder Umwandlung die Zustandsgrößen gemäß den Bilanzgleichungen in dem Sinne verändert werden, daß das ganze System im Kreislauf von Ursache und Wirkung einem stationären Zustand zugeführt wird. Dieser ist dadurch ausgezeichnet, daß entweder die zeitabhängigen Glieder vor allem in den Bilanzgleichungen verschwinden ( $d/dt=0$ ), oder daß wenigstens die Zustände an jedem Ort zeitlich unveränderlich sind ( $\partial/\partial t=0$ ). Sind allerdings die Randbedingungen zeitlich nicht konstant, dann sind auch alle Vorgänge im Plasma zeitlich veränderlich, also instationär. Aber auch dieser Ablauf der Verhältnisse im thermischen Plasma mit der Zeit wird durch die hier abgeleitete Theorie beschrieben.

## Literatur

- [1] ENSKOG, D.: Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen. Uppsala 1917. — [2] GROOT, R. S. DE: Thermodynamics of Irreversible Processes. Amsterdam 1951. — [3] HAASE, R.: *Ergebn. exakt. Naturw.* **26**, 56 (1952). — [4] JOHNSON, M. H.: *Phys. Rev.* **84**, 566 (1951). — [5] MEIXNER, J.: *Ann. Phys.* **39**, 333 (1941); **40**, 165 (1941); **41**, 409 (1942); **43**, 244 (1943). — *Z. phys. Chem.* **53**, 235 (1943). — *Thermodynamik irreversibler Prozesse*. Aachen 1954. — [6] ON-SAGER, L.: *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931). — [7] PRIGOGINE, J.: *Etude Thermodynamique des Phenomènes Irréversibles*. Paris und Lüttich 1947. — [8] SCHLÜTER, A.: *Z. Naturforsch.* **5a**, 72 (1950); **6a**, 73 (1951). — [9] SPITZER, L., R. S. COHEN and C. R. RUTLY: *Phys. Rev.* **80**, 230 (1950). — [10] SPITZER, L., and R. HÄRM: *Phys. Rev.* **89**, 977 (1953). — [11] WALDMANN, L., u. K. CLUSIUS: *Naturwiss.* **30**, 711 (1942). — [12] WALDMANN, L.: *Naturforsch.* **1**, 59 (1946). — [13] WALDMANN, L.: *Z. Naturforsch.* **4a**, 105 (1949). — [14] WALDMANN, L.: *Z. Naturforsch.* **5a**, 322 (1950).

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen

## **Über den Zusammenhang des STEENBECKSchen Minimumprinzips mit dem thermodynamischen Prinzip der minimalen Entropieerzeugung**

Von

TH. PETERS

Mit 2 Figuren im Text

*(Eingegangen am 4. Januar 1956)*

Das in der Gasentladungsphysik bekannte STEENBECKSche Prinzip der minimalen Brennspannung läßt sich zurückführen auf das Prinzip der minimalen Entropieproduktion, welches in der thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse auftritt. Als EULERSche Gleichungen dieses Extremalprinzips ergeben sich in erster Näherung die Massen- und Energie-Erhaltungssätze (WERGELAND, MAZUR). Beim Kanalmodell der Lichtbogensäule wird gezeigt, daß neben dem Energiesatz auch das Entropieprinzip erfüllt sein muß, woraus wieder die STEENBECKSchen Bedingungen  $dE/dr = 0$  bzw.  $dE/dT = 0$  folgen.

### **I. Einleitung**

In der Gasentladungsphysik spielt seit langem ein aus der Erfahrung gewonnenes Extremalprinzip eine Rolle, dessen eindeutige Formulierung STEENBECK [15] gelang und das seitdem als STEENBECKSches Minimumprinzip bekannt ist. Es wird meist so ausgedrückt, daß der Durchmesser (oder die Temperatur) eines elektrischen Lichtbogens sich so einstellt, daß bei konstantem Strom die Brennspannung einen Minimalwert annimmt. Dieses Prinzip führte insbesondere bei der Anwendung auf thermische Lichtbögen zu überraschend guten Ergebnissen, löste jedoch einerseits gerade wegen seiner praktischen Brauchbarkeit und andererseits wegen der mangelnden theoretischen Deutung zahlreiche Diskussionen aus. Es handelte sich dabei im wesentlichen um die Frage, wieviel Gleichungen zur Bestimmung der Lichtbogendaten erforderlich seien. Diejenigen Autoren, die, wie z.B. KESSELRING und KOPPELMANN [2], von vornherein mit dem vereinfachten Kanalmodell der Lichtbogensäule arbeiteten, wiesen darauf hin, daß zur Bestimmung der Säulendaten in ihrem Fall außer der Stromtransport- und Energiegleichung noch eine dritte Gleichung erforderlich sei, an deren Stelle mit Erfolg das STEENBECKSche Minimalprinzip treten konnte. ELENBAAS [2] stellte sich hingegen auf den Standpunkt, daß Feldstärke, Stromstärke und Temperaturverteilung in der Bogensäule bei exakter



Integration der Stromtransport- und Energiegleichung völlig bestimmt und daher die Anwendung einer dritten Gleichung, etwa in der Form eines Minimalprinzips, überflüssig sei.

Vom heutigen Standpunkt aus dürfte zu diesem Problem folgendes zu sagen sein: Der allgemeinste Lichtbogen mit Konvektion ist ein Problem der Gasdynamik hoher Temperaturen („Plasmadynamik“) und wird somit wie jedes andere thermodynamische System beschrieben durch die Erhaltungsgleichungen für Masse, Ladung, Impuls und Energie. Hinzu kommen die linearen Ansätze für den Stromtransport (OHMSches Gesetz), den ambipolaren Diffusionsstrom (FICKSches Gesetz) und für den Wärmestrom (FOURIERSches Gesetz). Schließlich müssen in diesem Falle auch die MAXWELLSchen Gleichungen berücksichtigt werden. Zusammen mit den Randbedingungen können durch Lösung dieses Gleichungssystems alle Zustands- und Feldgrößen im Lichtbogenraum\* eindeutig bestimmt werden. Da es indessen fast hoffnungslos ist, mathematische Lösungen dieses allgemeinsten Problems zu finden, vereinfacht man die Grundvoraussetzungen und beschränkt sich auf den stationären zylindersymmetrischen Lichtbogen, zu dessen Beschreibung dann nur noch zwei Bestimmungsgleichungen erforderlich sind, nämlich die Stromtransport-Gleichung und die Energiebilanz, die auch als ELENBAAS-HELLERSche Differentialgleichung bezeichnet wird.

Während bei dieser Problemstellung nun auch wirklich die beiden genannten Beziehungen mit den entsprechenden Randbedingungen zur Festlegung des Lichtbogenzustandes ausreichen, wird die Sachlage ganz anders, wenn man zu weiteren Vereinfachungen schreitet und zum Kanalmodell des Lichtbogens übergeht. Dabei wird die Säule gewöhnlich aufgeteilt in eine elektrische Leitfähigkeitszone mit einheitlicher Temperatur  $T$  und variablem Durchmesser  $2r$  und in eine Energieableitungszone. Durch diese Modellvorstellung erscheint also ungerufen eine neue Variable, nämlich der „Modellbogenradius“  $r$ . Das Problem ist nun nicht mehr durch zwei Gleichungen beschreibbar, erfordert also eine zusätzliche dritte Bestimmungsgleichung, die sich in Gestalt des STEENBECKSchen Minimumprinzips anbietet.

ROMPE und WEIZEL [14] haben diesen Sachverhalt schon einmal dargestellt und kamen zu dem Schluß, daß der ELENBAASSche Standpunkt, nach dem die zusätzliche Verwendung eines Minimalprinzips bei exakt formuliertem Problem überflüssig ist, seine Berechtigung hat, denn die Forderung nach einer dritten Bestimmungsgleichung ist ja nur im Näherungscharakter des Kanalmodells begründet. Sie diskutierten aber weiter die einzige noch verbleibende Möglichkeit, daß

\* Dieser Lichtbogenraum enthält unseren Voraussetzungen gemäß nur thermisches Plasma, umfaßt also nicht die Kathoden- und Anodenfallgebiete.

es sich nämlich bei der STEENBECKSchen Forderung um ein echtes Extremalprinzip im Sinne der mechanischen oder thermodynamischen Prinzipien handeln könnte, wobei die ELENBAAS-HELLERSche Energiebilanz dann allerdings als EULERSche Gleichung dieses Variationsproblems erscheinen müßte. Die weiteren Untersuchungen der genannten Autoren führten indessen zu dem Ergebnis, daß auch diese Deutung unhaltbar ist, das Prinzip der minimalen Brennspannung als solches also kein echtes Minimumprinzip sein kann und daß der Grund für dieses Versagen offensichtlich darin zu erblicken ist, daß die Bogenentladung keine rein elektrische Erscheinung darstellt, weil auch thermische Prozesse wesentlich daran beteiligt sind.

Immerhin war die praktische Brauchbarkeit des STEENBECKSchen Minimumtheorems insbesondere durch die Arbeiten von STEENBECK [16], FOITZIK [3], KIRSCHSTEIN und KOPPELMANN [7] ziemlich gesichert. Dennoch schien das Prinzip auf Grund der Fehlschläge in den theoretischen Deutungsversuchen lediglich den Wert einer Art Faustregel zu besitzen.

Nun wurde unabhängig von dieser experimentell fundierten Entwicklung auf dem Gebiete der Gasentladungsphysik sowohl beim Ausbau der kinetischen Gastheorie (ENSKOG, CHAPMAN) als auch gleich zu Beginn der Entstehung einer phänomenologischen Theorie irreversibler thermodynamischer Prozesse (ONSAGER, PRIGOGINE, MEIXNER) ein Prinzip bekannt, das Aussagen über Extremaleigenschaften der Entropieproduktion beim Ablauf irreversibler Prozesse bzw. gaskinetischer Stoßvorgänge zuließ. Im weiteren Verlauf der Entwicklung, die auf gaskinetischer Seite unter anderen von KOHLER, auf thermodynamischer Basis im wesentlichen von DE GROOT, HAASE, WERGELAND und MAZUR vorangetrieben wurde, ergab sich folgende Aussage:

Der *stationäre Nichtgleichgewichtszustand* eines thermodynamischen Systems ist ausgezeichnet durch einen (positiven) *Minimalwert der Entropieproduktion*.

Demnach ist nicht das Prinzip der Entropievermehrung das entscheidende Gesetz, welches den Ablauf eines thermodynamischen Prozesses regelt — die Entropie eines offenen Systems kann beispielsweise durchaus abnehmen —, sondern die Tendenz, eine minimale (stets positive) Entropieproduktion anzustreben, bestimmt das Geschehen.

Da nun der elektrische Lichtbogen sich durch nichts anderes von den übrigen thermodynamischen Systemen unterscheidet, als daß in seinem thermischen Plasma besonders wirksame irreversible Prozesse ablaufen, muß das Theorem der minimalen Entropieerzeugung auch hier gelten, und es taucht zwangsläufig die Frage auf, ob nicht ein Zusammenhang zwischen diesem Prinzip und der STEENBECKSchen

Forderung nach minimaler Brennspannung existiert. Denn wenn das letztere Prinzip nach der Feststellung von ROMPE und WEIZEL selbst auch kein echtes Minimumprinzip ist, so besteht dennoch die Möglichkeit, daß es sich auf ein übergeordnetes Extremalprinzip zurückführen läßt.

In der vorliegenden Arbeit soll nun gezeigt werden, daß die STEENBECKSche Minimumforderung für die Brennspannung aus dem Prinzip der minimalen Entropieproduktion abgeleitet werden kann und somit lediglich ein Spezialfall des allgemeineren thermodynamischen Prinzips ist.

## II. Die Erhaltungssätze als EULERSche Gleichungen des Prinzips der minimalen Entropieproduktion

Bevor wir den Zusammenhang zwischen den beiden Extremalprinzipien im einzelnen untersuchen, müssen wir zunächst noch auf einige Voraussetzungen und Begriffe der Thermodynamik irreversibler Prozesse eingehen.

Eine ausführlichere Behandlung der Methodik dieser phänomenologischen Theorie ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Nähere Einzelheiten sind aus den umfassenden Darstellungen von PRIGOGINE [12], DE GROOT [1], HAASE [6] und aus den zahlreichen Arbeiten von MEIXNER [11] zu entnehmen. MAECKER und PETERS [9] haben die Theorie speziell auf das thermische Plasma und den elektrischen Lichtbogen angewandt (siehe vorangehende Arbeit).

Wenn das Theorem der minimalen Entropieproduktion ein echtes Extremalprinzip sein soll, so muß nachgewiesen werden, daß die Erhaltungssätze für Masse, Ladung und Energie identisch sind mit den EULERSchen Gleichungen dieses Extremalproblems. Diesen Nachweis haben WERGELAND [18] und MAZUR [10] erbracht. Während letzterer die irreversiblen Prozesse der Wärmeleitung, des elektrischen Stromtransportes, der Thermodiffusion und der chemischen Reaktionen einzeln behandelt und auch zeigt, daß im stationären Zustand wirklich ein *Minimum* der Entropieerzeugung vorliegt, hat der erstgenannte Autor eine geschlossene Ableitung für alle Diffusionsströme einschließlich der Wärmeströme gegeben.

Voraussetzung für die Behandlung irreversibler Prozesse in „Gleichgewichtsnähe“ ist, daß zwischen den in den Erhaltungssätzen für Masse, Impuls und Energie vorkommenden generalisierten „Strömen“  $\mathfrak{J}_i$  und „Kräften“  $\mathfrak{X}_i$  lineare Beziehungen bestehen. Diese sog. phänomenologischen Ansätze lauten

$$\text{für die Massenströme:} \quad \mathfrak{J}_i = \sum_K L_{iK} \mathfrak{X}_K + L_{iu} \mathfrak{X}_u \quad (1a)$$

$$\text{und für den Energiestrom:} \quad \mathfrak{J}_u = \sum_K L_{uK} \mathfrak{X}_K + L_{uu} \mathfrak{X}_u \quad (1b)$$

Dabei gelten für die Transportkoeffizienten die ONSAGERSchen Symmetriebeziehungen

$$\left. \begin{aligned} L_{iK} &= L_{Ki} \\ L_{uK} &= L_{Ku} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

und für die Kräfte

$$\mathfrak{X}_K = \mathfrak{F}_K - T \operatorname{grad} \frac{\mu_K}{T} \quad (3a)$$

bzw. für die „thermische Kraft“

$$\mathfrak{X}_u = - \frac{1}{T} \operatorname{grad} T = T \operatorname{grad} \frac{1}{T} \quad (3b)$$

mit  $\mu_K$  = chemisches Potential pro Masseneinheit der Komponente  $K$ ,  
 $\mathfrak{F}_K$  = äußere Kraft auf die Masseneinheit der Komponente  $K$ .

Bei der hier vorliegenden Problemstellung erweist es sich nun als vorteilhaft, von dem allgemeinen System (1) durch eine Lineartransformation der Ströme und Kräfte zu einem „elektrochemischen System“ derart überzugehen, daß in den Kraftbeziehungen an Stelle der chemischen Potentiale die elektrochemischen Potentiale

$$\tilde{\mu}_K = \mu_K + \frac{e_K}{m_K} \varphi \quad (4)$$

treten.

$e_K$  = Elementarladung eines Teilchens der Komponente  $K$  (positiv, negativ oder Null),

$m_K$  = Masse eines solchen Teilchens und

$\varphi$  = elektrisches Potential.

Teilen wir außerdem die äußeren Kräfte auf in Massenkkräfte  $\tilde{\mathfrak{F}}_K$  und elektrische Kräfte

$$\mathfrak{F}_K = \tilde{\mathfrak{F}}_K - \frac{e_K}{m_K} \operatorname{grad} \varphi \quad (5)$$

( $\mathfrak{E} = - \operatorname{grad} \varphi$  = elektrische Feldstärke),

so ergeben sich für das transformierte System die Gleichungen

$$\tilde{\mathfrak{J}}_i = \sum_K \tilde{L}_{iK} \tilde{\mathfrak{X}}_K + \tilde{L}_{iu} \tilde{\mathfrak{X}}_u, \quad (6a)$$

$$\tilde{\mathfrak{J}}_u = \sum_K \tilde{L}_{uK} \tilde{\mathfrak{X}}_K + \tilde{L}_{uu} \tilde{\mathfrak{X}}_u \quad (6b)$$

mit folgenden Transformationseigenschaften für die Ströme und Kräfte:

$$\tilde{\mathfrak{J}}_i = \mathfrak{J}_i, \quad (7a)$$

$$\tilde{\mathfrak{J}}_u = \mathfrak{J}_u + \sum_K \frac{e_K}{m_K} \mathfrak{F}_K \varphi = \mathfrak{J}_u + \varphi j, \quad (7b)$$

$$\tilde{\mathfrak{X}}_K = \mathfrak{F}_K - T \operatorname{grad} \frac{\tilde{\mu}_K}{T} = \mathfrak{X}_K - \frac{e_K}{m_K} \varphi \mathfrak{X}_u, \quad (7c)$$

$$\tilde{\mathfrak{X}}_u = \mathfrak{X}_u = T \operatorname{grad} \frac{1}{T}. \quad (7d)$$

Die in (7b) auftretende elektrische Stromdichte  $j$  ist definiert durch

$$j = \sum_K \frac{e_K}{m_K} \mathfrak{J}_K. \quad (8)$$

Der neue Energiestrom  $\tilde{\mathfrak{J}}_u$  setzt sich zusammen aus dem eigentlichen Wärmestrom  $\mathfrak{J}_u$  und dem elektrischen Energiestrom.

Die entsprechende Energiebilanz erhält dann im stationären Fall und bei Vernachlässigung einer makroskopischen Strömung die Form

$$-\operatorname{div} \tilde{\mathfrak{J}}_u + \sum_K \tilde{\mathfrak{J}}_K \cdot \tilde{\mathfrak{J}}_K = 0. \quad (9)$$

Schließlich ergibt sich die Entropiebilanz unter denselben Bedingungen zu

$$-\operatorname{div} \tilde{\mathfrak{J}}_s + \tilde{\sigma}_s = 0, \quad (10)$$

wobei die Entropiestromdichte

$$\tilde{\mathfrak{J}}_s = \frac{1}{T} \left( \tilde{\mathfrak{J}}_u - \sum_K \tilde{\mu}_K \tilde{\mathfrak{J}}_K \right) = \frac{1}{T} \left( \mathfrak{J}_u - \sum_K \mu_K \mathfrak{J}_K \right) = \mathfrak{J}_s \quad (11)$$

und die Entropieproduktion

$$\tilde{\sigma}_s = \frac{1}{T} \left( \tilde{\mathfrak{J}}_u \cdot \tilde{\mathfrak{X}}_u + \sum_K \tilde{\mathfrak{J}}_K \cdot \tilde{\mathfrak{X}}_K \right) = \frac{1}{T} \left( \mathfrak{J}_u \cdot \mathfrak{X}_u + \sum_K \mathfrak{J}_K \cdot \mathfrak{X}_K \right) = \sigma_s \quad (12)$$

invariant gegenüber der vorgenommenen Lineartransformation sind.

Indem wir nun speziell zur WERGELANDSchen Formulierung übergehen und aus den Koeffizienten  $L_{iK}$ ,  $L_{uK}$ , die als Funktion von  $\varphi$  und  $T$  aufzufassen sind, einen Faktor  $1/T$  abspalten, können wir für alle Ströme schreiben

$$\tilde{\mathfrak{J}}_i = \sum_K \alpha_{iK} \left( \frac{1}{T} \mathfrak{J}_K - \operatorname{grad} \frac{\tilde{\mu}_K}{T} \right) \quad (13)$$

müssen dann aber, damit in (13) auch der Energiestrom  $\tilde{\mathfrak{J}}_u$  und die „thermischen Kräfte“ enthalten sind, definieren

$$\tilde{\mathfrak{J}}_u = 0, \quad \tilde{\mu}_u = 1.$$

Die Koeffizienten  $\alpha_{iK}$  genügen nach wie vor der ONSAGER-Beziehung  $\alpha_{iK} = \alpha_{Ki}$ . Für die Entropieproduktion  $\tilde{\sigma}_s$  gilt also mit Gl. (12)

$$\tilde{\sigma}_s = \sum_{i,K} \alpha_{iK} \left( \frac{1}{T} \tilde{\mathfrak{J}}_i - \operatorname{grad} \frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) \cdot \left( \frac{1}{T} \tilde{\mathfrak{J}}_K - \operatorname{grad} \frac{\tilde{\mu}_K}{T} \right). \quad (14)$$

Nach dem Prinzip der minimalen Entropieerzeugung wird nun im stationären Zustand mit  $d\tau$  als Volumelement

$$\delta \Theta = \delta \int \tilde{\sigma}_s d\tau = 0. \quad (15)$$



Betrachten wir  $\tilde{\sigma}_s$  als Funktion der Potentiale  $\left(\frac{\tilde{\mu}_K}{T}\right)$  und  $\left(\frac{1}{T}\right)$  und halten die Koeffizienten bei der Variation in erster Näherung konstant\*, so ergeben sich aus diesem Variationsproblem die EULERSchen Gleichungen

$$\frac{1}{2} \frac{\delta \tilde{\sigma}_s}{\delta \left(\frac{\tilde{\mu}_K}{T}\right)} = - \operatorname{div} \tilde{\mathfrak{S}}_i = 0, \quad i \neq u, \quad (16)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\delta \tilde{\sigma}_s}{\delta \left(\frac{1}{T}\right)} = \operatorname{div} \tilde{\mathfrak{S}}_u - \sum_i \tilde{\mathfrak{S}}_i \cdot \tilde{\mathfrak{S}}_i = 0. \quad (17)$$

Gl. (16) ist die Kontinuitätsgleichung für die Masse. Mit der Beziehung (8) ist daher auch die Erhaltungsgleichung für die elektrische Ladung

$$\operatorname{div} j = 0 \quad (18)$$

erfüllt. Gl. (17) stellt die stationäre Form des Energiesatzes dar und ist identisch mit Gl. (9). Das bedeutet, daß die Erhaltungssätze für Masse, Ladung und Energie die EULERSchen Gleichungen des Prinzips der minimalen Entropieproduktion sind.

(Es mag an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich betont werden, daß man dieses Resultat nur auf der Grundlage der ONSAGER-Beziehungen  $\alpha_{iK} = \alpha_{Ki}$  erzielen kann.)

Sind nun z. B. keine mechanischen Kräfte  $\tilde{\mathfrak{F}}_i$  vorhanden, und schreibt man den Wärmestrom\*\* in der einfachen Form  $\mathfrak{S}_u = -\kappa \operatorname{grad} T$ , so geht Gl. (17) unter Berücksichtigung von (7b) und (18) über in

$$\operatorname{div} \kappa \operatorname{grad} T + (j, \mathfrak{E}) = 0, \quad (19)$$

d. h., die ELENBAAS-HELLERSche Differentialgleichung der Lichtbogen-theorie ist ebenfalls eine EULERSche Gleichung des Minimalprinzips.

### III. Rückführung der STEENBECKSchen Minimumbedingung auf das thermodynamische Prinzip der minimalen Entropieerzeugung

Nachdem wir, der Ableitung von WERGELAND folgend, festgestellt haben, daß die Erhaltungssätze und somit auch die darin enthaltene ELENBAAS-HELLERSche Energiebilanz als EULERSche Gleichungen des Prinzips der minimalen Entropieproduktion anzusehen sind, wenden wir uns nunmehr der eingangs aufgeworfenen Frage zu, ob ein Zusammenhang besteht zwischen diesem allgemeinen thermodynamischen Prinzip und der STEENBECKSchen Minimumbedingung. Dazu müssen

\* Dieser Näherungscharakter des Variationsverfahrens wird in Abschn. V genauer diskutiert.

\*\* Ganz allgemein ist in der Energiestromdichte natürlich auch die der Strahlung enthalten.

wir versuchen, die Entropiebilanz für den stationären Zustand mit Hilfe der Erhaltungssätze so umzuformen, daß ein Ausdruck entsteht, in den nur noch meßbare elektrische Größen oder bekannte Randbedingungen eingehen.

Nach Gl. (10) gilt für die Entropiebilanz in einem stationären Nichtgleichgewichtssystem unter Anwendung des GAUSSSchen Satzes

$$\int \tilde{\sigma}_s d\tau = \int \operatorname{div} \tilde{\mathfrak{S}}_s d\tau = \oint \tilde{\mathfrak{S}}_s \cdot d\mathfrak{f}, \quad (20)$$

d.h., die im Inneren des gesamten Systems produzierte Entropie ist gleich dem Integral der Entropiestromdichte genommen über die das System umgebende Fläche.

Setzen wir für  $\tilde{\mathfrak{S}}_s$  den Ausdruck aus Gl. (11) ein, so wird die gesamte Entropieproduktion zu

$$\Theta = \int \tilde{\sigma}_s d\tau = \oint \frac{1}{T} \left( \tilde{\mathfrak{S}}_u - \sum_K \tilde{\mu}_K \tilde{\mathfrak{S}}_K \right) \cdot d\mathfrak{f}. \quad (21)$$

Um alle irreversiblen Prozesse zu erfassen, müssen wir als das System begrenzende Fläche eine Isothermenfläche wählen, auf der die Temperatur konstant und gleich der Umgebungstemperatur ist.

Dazu denke man sich das betrachtete System eingebettet in eine so große Umgebung (Wärmebehälter), daß deren Temperatur trotz ständiger Energiezufuhr aus dem System nicht geändert wird.

Bezeichnen wir die Temperatur der Umgebung mit  $T_R =$  Randtemperatur, so ist

$$\Theta = \frac{1}{T_R} \oint \left( \tilde{\mathfrak{S}}_u - \sum_K \tilde{\mu}_K \tilde{\mathfrak{S}}_K \right) \cdot d\mathfrak{f} = \frac{1}{T_R} \int \operatorname{div} \left( \tilde{\mathfrak{S}}_u - \sum_K \tilde{\mu}_K \tilde{\mathfrak{S}}_K \right) d\tau. \quad (22)$$

Mit den Erhaltungssätzen für die Masse (16) und die Energie (17) im stationären Zustand wird aus (22)

$$\Theta = \frac{1}{T_R} \int \sum_K \left( \tilde{\mathfrak{S}}_K, \tilde{\mathfrak{S}}_K - \operatorname{grad} \tilde{\mu}_K \right) d\tau. \quad (23a)$$

Haben die äußeren Kräfte  $\tilde{\mathfrak{S}}_K$  ein Potential:  $\tilde{\mathfrak{S}}_K = -\operatorname{grad} \psi$ , so ist mit Einführung des allgemeinen Potential  $\tilde{\mu}_K = \mu_K + \psi$

$$T_R \cdot \Theta = \int \sum_K \left( \tilde{\mathfrak{S}}_K, \operatorname{grad} \tilde{\mu}_K \right) d\tau. \quad (23b)$$

Für das Folgende ist es indessen vorteilhafter, das Integral mittels der Beziehung (4) in einen mechanisch-thermischen und einen rein

elektrischen Anteil aufzuteilen, dann folgt mit  $\mathfrak{E} = -\text{grad } \varphi$  und  $j = \sum_K \frac{e_K}{m_K} \mathfrak{J}_K$  der Ausdruck

$$T_R \cdot \Theta = \int \sum_K -(\mathfrak{J}_K, \text{grad } (\mu_K + \psi)) d\tau + \int (j, \mathfrak{E}) d\tau. \quad (24)$$

Das erste Integral enthält sowohl die durch mechanische als auch durch „chemisch-thermische“ Kräfte verursachten Verlustleistungen, während das zweite Integral die elektrische Verlustleistung (Joulesche Wärme) darstellt. In Worten können wir die Gl. (23b) bzw. (24) also folgendermaßen ausdrücken:

Umgebungstemperatur  $\times$  Entropieerzeugung = Verlustleistung.

Dieser Satz ist ertmalig klar von GOUY und STODOLA auf Grund einfacher thermodynamischer Überlegungen unter Verwendung des zweiten Hauptsatzes ausgesprochen worden. Er lautet in der Formulierung von STODOLA [17]:

„Bei nicht umkehrbaren Vorgängen irgendwelcher (auch chemischer) Art erleidet die Nutzarbeit eine Verringerung um das Produkt aus der stattgefundenen Zunahme der Entropie aller am Prozeß beteiligten Körper und der Temperatur des wärmeableitenden Körpers, d.h. der Umgebung.“

An Stelle des Ausdrucks „Verringerung der Nutzarbeit“ steht oben „Verlustleistung“ und dementsprechend muß „Zunahme der Entropie“ durch „Entropieerzeugung“ ersetzt werden.

Wendet man Gl. (24) nun auf den elektrischen Lichtbogen an, so ist einzusehen, daß das erste Integral, welches den mechanisch-thermischen Beitrag zur Verlustleistung darstellt, keine Rolle spielt gegenüber dem zweiten Integral, welches die Joulesche Wärme enthält. Denn der Einfluß z.B. des Schwerfeldes und weiterhin von Druck-, Temperatur- oder Konzentrationsgradienten, die impliziet im Gradienten des chemischen Potentials enthalten sind, auf den Stromtransport ist im elektrischen Lichtbogen so gering gegenüber dem des angelegten elektrischen Feldes, daß er in sehr guter Näherung vernachlässigt werden kann. Bei der gewöhnlichen Schreibweise des OHMSchen Gesetzes  $j = \sigma \mathfrak{E}$  bleiben die durch mechanische oder „thermische“ Kräfte erzeugten Stromanteile ja ebenfalls unberücksichtigt.

Die Entropieproduktion im Lichtbogenraum ist daher gegeben durch

$$\Theta = \frac{1}{T_R} \int (j, \mathfrak{E}) d\tau = \frac{I \cdot U}{T_R}, \quad (25a)$$

wenn unter  $U = \int \mathfrak{E} \cdot ds$  die Potentialdifferenz, also die Brennspannung und unter  $I = \int j \cdot df$  die Stromstärke verstanden wird.

Für einen zylindrischen Lichtbogen gilt dementsprechend pro cm Säulenlänge

$$\Theta = \frac{IE}{T_R}. \quad (25b)$$

Da nun die Entropieproduktion im stationären Zustand einen Minimalwert annimmt, ergibt sich die Bedingung

$$\delta\Theta = \delta\left(\frac{IU}{T_R}\right) = 0 \quad \text{bzw.} \quad \delta\Theta = \delta\left(\frac{IE}{T_R}\right) = 0, \quad (26a, b)$$

und mit vorgegebener Stromstärke  $I$  und selbstverständlich fester Randtemperatur  $T_R$

$$\delta U = 0 \quad \text{bzw.} \quad \delta E = 0. \quad (27a, b)$$

Das heißt die Brennspannung bzw. die elektrische Feldstärke nimmt bei gegebenem Strom und gegebenen Randbedingungen einen Minimalwert an. Das ist das STEENBECKSche Minimumprinzip, welches sich somit als Spezialfall eines echten thermodynamischen Extremalprinzips erweist.

Wir wollen die bisherigen Ergebnisse kurz zusammenfassen: Aus dem Variationsproblem, das Integral über die Entropieerzeugung zu einem Minimum zu machen, ergeben sich als EULERSche Gleichungen nach WERGELAND und MAZUR die Erhaltungssätze für Masse, Ladung und Energie. Die Lösungsfunktionen  $\tilde{\mu}_T^K(x, y, z)$  und  $T(x, y, z)$  dieser Gleichungen sind demnach die „Extremalen“ des Variationsproblems.

Bei der elektrischen Lichtbogensäule, bei der der Einfluß des mechanischen und chemischen Potentials ( $\psi + \mu_K$ ) gegenüber dem des elektrischen Potentials  $\varphi$  auf den Stromtransport vernachlässigt werden kann, ist die Forderung nach minimaler Entropieerzeugung gleichbedeutend mit der Aussage, daß der Spannungsverlust entlang der gesamten Säule bei konstantem Strom und festen Randbedingungen einen Minimalwert annehmen soll. Das STEENBECKSche Prinzip ist allgemein daher folgendermaßen zu formulieren:

In einem stationären Lichtbogen stellt sich bei *gegebenem Strom* und *festen Randbedingungen* die *Temperaturverteilung* und damit auch die *Stromdichteverteilung* in der Säule so ein, daß der *Spannungsverlust* entlang der Säule einen *Minimalwert* annimmt.

Die eingangs angegebene, oft verwendete Formulierung, nach welcher sich der *Bogenradius* entsprechend der Minimalforderung für die Brennspannung einstelle, ist demgegenüber mit Vorsicht zu behandeln. Sie bezieht sich speziell auf die Kanalmodellvorstellung der Lichtbogensäule, auf die wir im folgenden Abschnitt näher eingehen werden.

## IV. Kanalmodell

Praktische Anwendung findet das STEENBECKSche Minimumprinzip im wesentlichen beim Kanalmodell des elektrischen Lichtbogens. Dabei wird die zylindrische Lichtbogensäule aufgeteilt (STEENBECK [16]) in einen „Kern“ mit dem Durchmesser  $2r$ , in dem bei konstanter Temperatur ausschließlich die elektrische Leitung stattfindet und in eine daran anschließende Energieableitungszone, die bis zum Bogenrand  $R$  mit der Randtemperatur (Umgebungstemperatur)  $T_R$  reicht (Fig. 1).

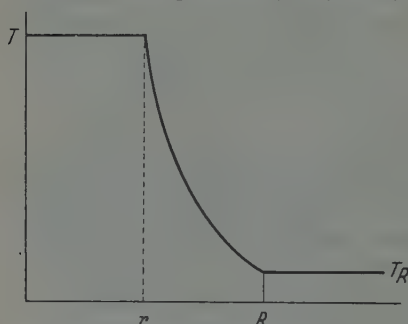


Fig. 1. Kanalmodell des elektrischen Lichtbogens. Aufteilung der Säule in einen elektrisch leitenden „Kern“ konstanter Temperatur  $T$  und Radius  $r$  und daran anschließende Energieableitungszone bis zum Bogenrand  $R$  mit der Randtemperatur  $T_R$

Die gesamte im Kern erzeugte elektrische Leistung  $IE$  muß in dieser Zone durch Wärmeleitung, Ausstrahlung oder Konvektion abgeführt werden. Wir wollen uns im folgenden auf die reine Wärmeleitung beschränken, möchten aber darauf hinweisen, daß das Endergebnis unabhängig davon ist, welche speziellen Vorstellungen wir uns von dem Mechanismus der Energieabgabe machen.

Um nun die charakteristischen Größen der Modellbogensäule, den Kerndurchmesser  $2r$ , die Temperatur  $T$  und die Feldstärke  $E$  bei vorgegebenem Strom  $I$  und festen Randbedingungen berechnen zu können, stehen zunächst zwei Gleichungen zur Verfügung: Die Stromtransportgleichung

$$I = j \pi r^2 = \sigma(T) E \pi r^2 \quad (28)$$

und die Energiegleichung

$$IE = 2\pi r W_r = -2\pi r \kappa(T) \frac{dT}{dr} = \frac{2\pi}{\ln R/r} \int_{T_R}^T \kappa(T) dT = g(r) \cdot h(T) \quad (29)$$

mit dem radialen Wärmestrom

$$W_r = -\kappa(T) \frac{dT}{dr}. \quad (30)$$

Wir haben somit zwei Bedingungsgleichungen für das Wertetripel  $(E, r, T)$ , aus denen nur eine Unbekannte, entweder  $T$  oder  $r$ , eliminiert werden kann, so daß noch eine Funktion  $E(r)$  oder  $E(T)$  übrig bleibt. An dieser Stelle greift nun STEENBECKs Prinzip der minimalen Feldstärke ein, welches nur die Minima dieser Funktionen zuläßt. Wir erhalten also als dritte Bedingungsgleichung

$$\frac{dE}{dr} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{dE}{dT} = 0. \quad (31a, b)$$



In der Einleitung haben wir bereits auf die Kritik hingewiesen, welche die Anwendung dieses seinerzeit theoretisch unbegründeten Prinzips gefunden hat. Die Frage ist, warum das Kanalmodell eine so eigenartige Unbestimmtheit aufweist, die eine dritte Bestimmungsgleichung erforderlich macht, während die nach ELENBAAS exakt formulierte Theorie zylindrischer Bogensäulen doch mit zwei Gleichungen (Stromtransportgleichung und Energiebilanz) auskommt. Diese mathematische Unbestimmtheit bei der Kanalmodellvorstellung zeigt deutlich, daß wir noch irgendeine physikalische Bedingung, die im elektrischen Lichtbogen erfüllt sein muß, übersehen haben. Nun ist zwar die Energiegleichung (29) formal in Ordnung, aber wir haben es bei dem elektrischen Lichtbogen mit einem thermodynamischen System zu tun, und aus der Thermodynamik ist bekannt, daß man sich sehr wohl Systeme ausdenken kann, die zwar das Energieprinzip, also den ersten Hauptsatz, erfüllen, aber sich dennoch nicht in der Natur realisieren lassen, weil sie dem zweiten Hauptsatz widersprechen.

Die Aufstellung einer Entropiebilanz, wie sie in der Theorie irreversibler Prozesse vorgenommen wird, ist nun im Grunde nichts anderes als eine quantitative Fassung des zweiten Hauptsatzes, und die Minimalforderung für die Entropieproduktion ist offensichtlich eine Bedingung, die jedes thermodynamische System im stationären Nichtgleichgewicht erfüllen muß. Bei der durch die exakten Differentialgleichungen beschriebenen Bogentheorie ist diese Bedingung automatisch befriedigt, weil, wie wir oben gesehen haben, diese Differentialgleichungen mit den EULERSchen Gleichungen des Minimalprinzips identisch sind. Beim Kanalmodell arbeiten wir hingegen mit Gleichungen, die der speziellen Modellvorstellung angepaßt sind, es muß daher zusätzlich noch geprüft werden, unter welchen Bedingungen neben dem Energieprinzip auch die Forderungen der Thermodynamik befriedigt sind.

Dazu gehen wir wieder aus von dem Prinzip der minimalen Entropieproduktion. Für die lokale Entropieerzeugung im elektrischen Lichtbogen gilt nach (12) (für  $\mathfrak{S}_\mu$  werde hier  $\mathfrak{B}$  geschrieben)

$$\sigma_s = \left( \mathfrak{B}, \text{grad} \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} (j, \mathfrak{E}), \quad (32)$$

bei Zylindersymmetrie also

$$\sigma_s = W_r \frac{d}{dr} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\sigma_{(r)} E^2}{T}. \quad (33)$$

Die gesamte Entropieproduktion pro cm Säulenlänge ist dann

$$\Theta = 2\pi \int_0^R \sigma_s r dr = 2\pi \left\{ \int_0^r \frac{\sigma_{(r)} E^2}{T} r dr + \int_r^R W_r \frac{d}{dr} \left( \frac{1}{T} \right) r dr \right\}. \quad (34)$$

Bei der Berechnung des ersten Integrals berücksichtigen wir, daß die Temperatur  $T$  und die Längsfeldstärke  $E$  über den gesamten Querschnitt  $\pi r^2$  des Kernes konstant sind, in das zweite Integral setzen wir für den Wärmestrom den Ausdruck  $W_r = \frac{IE}{2\pi r}$  aus Gl. (29) ein. Dann gilt mit (28)

$$\Theta = \frac{\sigma E^2 \pi r^2}{T} + IE \int_T^{T_R} d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{IE}{T} + IE\left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T}\right) = \frac{IE}{T_R}. \quad (35)$$

Dasselbe Ergebnis fanden wir bereits bei der allgemeinen Ableitung des STEENBECKSchen Prinzips aus dem Entropieprinzip [s. Gl. (25 b)].

Denken wir uns nun aus den beiden Gln. (28) und (29) wieder eine Variable ( $T$  oder  $r$ ) eliminiert, so wird bei konstanter Stromstärke  $I$  und festen Randbedingungen ( $R, T_R = \text{const}$ ) die Feldstärke  $E$  eine reine Funktion von  $r$  oder  $T$ , und da  $\Theta$  im stationären Fall ein Minimum haben soll, muß mit  $I$  und  $T_R = \text{const}$  nach Gl. (35) auch  $E$  einen Minimalwert annehmen, der durch

$$\frac{dE}{dr} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{dE}{dT} = 0 \quad (36a, b)$$

zu bestimmen ist. Mit Einführung des Prinzips der minimalen Entropieproduktion gelangen wir also zwangsläufig wieder zu den Bedingungen (31 a, b), die STEENBECK schon früher ohne besondere theoretische Begründung eingeführt hat, um die Bogenaten eindeutig festzulegen. Wir sehen jetzt, daß diese Bedingungen erforderlich sind, um neben dem OHMSchen Gesetz (28) und dem Energieprinzip (29) auch die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten zu befriedigen.

Wir müssen noch etwas zur wörtlichen Formulierung des STEENBECKSchen Prinzips sagen. In dem eingangs angegebenen Wortlaut kommt der Begriff des „Bogenradius“ vor, der gelegentlich mit dem Gesamtradius  $R$  des Bogens verwechselt worden ist. Aus der Art der obigen Ableitung ist zu ersehen, daß damit nur der Radius des Bogenkernes, also der elektrischen Leistungszone, gemeint sein kann, während der Bogenrand  $R$  mit seiner Temperatur  $T_R$  vorgegeben ist. Das Minimumprinzip muß bei der Anwendung auf das Kanalmodell präziser gefaßt etwa folgendermaßen lauten:

In einem stationären Lichtbogen stellt sich bei gegebenem Strom  $I$  und vorgegebenen Randbedingungen (Bogenrand  $R$  mit  $T = T_R$ ) der Radius (oder die Temperatur) der elektrisch leitenden Zone so ein, daß die elektrische Feldstärke einen Minimalwert annimmt.

Die Zweideutigkeit des Begriffes „Bogenradius“ hat in der Tat zu einigen scheinbaren Fehlresultaten geführt, für die leider das STEENBECKSche Minimumprinzip verantwortlich gemacht wurde. Da es bei

anderen Gelegenheiten wiederum recht gute Ergebnisse lieferte, zog man den Schluß, daß das Minimumprinzip nur in besonders „günstigen“ Fällen anwendbar sei. Es erhielt somit den Charakter eines Zufalltreffers und verlor seine Allgemeingültigkeit.

Die vermeintlichen Fehlleistungen können aber sofort aufgeklärt werden, wenn man sich an Hand des obigen Rechenganges klar macht, daß das Minimumprinzip im Grunde als Variationsproblem aufzufassen ist. Stellen wir z.B. die Stromtransportgleichung (28) und die Energiegleichung (29) graphisch dar, so ergeben diese mit der Nebenbedingung  $I, R, T_R = \text{const}$  zwei Flächen

im  $(r, T, E)$ -Raum bzw. deren Schnittkurve (Fig. 2). Im Gegensatz zur exakten Säulentheorie, bei welcher der Bogenzustand durch die obigen Rand- und Nebenbedingungen eindeutig festliegt, wird hier also noch eine unendliche Mannigfaltigkeit von möglichen Bogenzuständen zugelassen. Das Minimumprinzip der Entropieerzeugung bzw. das gleichwertige STEENBECKSche Prinzip gleicht diese durch die Näherungsgleichungen (28) und (29)

eingeschleppte Unbestimmtheit wieder aus, indem es von den unendlich vielen Wertetripeln  $(r, T, E)$  der Raumkurve nur dasjenige als reell ansieht, welches einem Minimalwert der Feldstärke  $E$  und somit auch den thermodynamischen Grundsätzen entspricht\*. Sämtliche Punkte mit Ausnahme des einen, der im Minimum der Raumkurve liegt, sind daher physikalisch nicht realisierbar und geben im Sinne unseres Variationsproblems nur virtuelle Zustände wieder. Man kann folglich keine physikalischen Aussagen aus dem Verlauf dieser Kurve entnehmen, obwohl die Versuchung dazu groß ist. Betrachtet man z.B. deren Projektion auf die  $(T, r)$ -Ebene — das ist gleichbedeutend mit der Elimination von  $E$  aus den Gln. (28) und (29) —, so zeigt diese, daß die Temperatur  $T$  mit abnehmendem  $r$  anwächst. Das wird nun in der Tat beim ersten Hinsehen von der Erfahrung bestätigt, führt aber sogleich

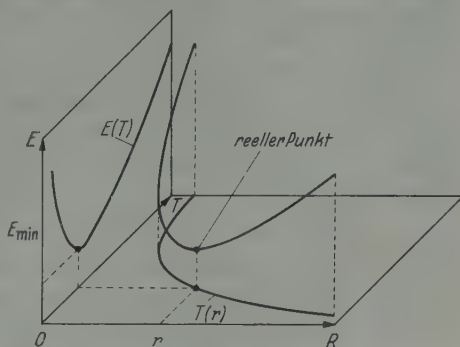


Fig. 2. Darstellung der von der Stromtransportgleichung und Energiegleichung bestimmten Raumkurve im  $(r, T, E)$ -Raum und deren Projektion auf die  $(r, T)$ - und  $(T, E)$ -Ebene. Alle Punkte dieser Kurve sind physikalisch nicht realisierbar bis auf den stationären, der dem Minimumprinzip entspricht. Nebenbedingungen  $I$  und  $R = \text{const}$

\* Im nächsten Abschnitt wird auf ein Analogon zu dieser Raumkurve hingewiesen, nämlich auf die HUGONIOT-Kurve bei der Detonationswellentheorie. Auch diese Kurve wird durch einen Näherungsansatz gewonnen und der einzige stabile Zustand durch dieselbe Forderung nach minimaler Entropieerzeugung aus der unendlichen Mannigfaltigkeit ausgesondert.

zum Widerspruch, wenn man den zugehörigen Feldstärkeverlauf in Fig. 2 betrachtet. Mit abnehmendem Radius  $r$  fällt auch  $E$  zunächst ab, steigt dann aber nach Durchlaufen eines Minimalwertes wieder an. Das Experiment besagt dagegen, daß die Feldstärke, wenn man den Bogendurchmesser bei konstanter Stromstärke verkleinert, immer nur zunehmen kann, der völlig frei brennende Bogen also die geringste Feldstärke besitzt. Zumindest in einem Teil widerspricht also unsere Raumkurve der Erfahrung. Dieser Widerspruch rührt aber nur daher, daß wir uns im „Virtuellen“ bewegen. Von einer Änderung des Bogenradius  $R$  war bislang überhaupt nicht die Rede, denn unsere Nebenbedingungen lauten  $I$  und  $R = \text{const.}$  Es ist der Radius  $r$  der Leitfähigkeitszone mit dem Gesamtradius  $R$  des Bogens verwechselt worden.

Um etwa die Abhängigkeit der gesamten Bogeneigenschaften bei Veränderung der Randbedingungen und anderer Parameter zu betrachten, schreiben wir ganz allgemein für die Stromtransportgleichung, entsprechend (28)

$$F(I, E, r, T) = 0$$

und für die Energiebilanz, entsprechend (29)

$$G(I, E, r, R, T, T_R) = 0$$

(die Randtemperatur  $T_R$  soll immer konstant bleiben).

Ist die Temperaturabhängigkeit der beiden Funktionen  $\sigma(T)$  und  $\kappa(T)$  bekannt, so können aus obigem Gleichungssystem zusammen mit dem Minimumprinzip jeweils zwei Variable eliminiert werden. Um zu den Bogencharakteristiken zu kommen, hat man z.B.  $r$  und  $T$  zu eliminieren, dann folgt eine Gleichung  $H(I, E, R) = 0$  oder  $E = E(I, R)$ . (Eventuell ist hier noch der Druck  $p$  als Parameter einzuführen, denn die Funktionen  $\sigma$  und  $\kappa$  sind ganz allgemein natürlich noch von  $p$  abhängig.) Bei  $I = \text{const}$  erhält man hieraus auch den mit der Erfahrung übereinstimmenden ständigen Anstieg von  $E$  mit abnehmendem  $R$  im Gegensatz zu dem oben erwähnten falschen Resultat bei Verwechslung von  $r$  mit  $R$ . Interessiert man sich für die Temperaturänderung im Bogen mit abnehmendem Radius bei konstantem  $I$ , so eliminiert man  $E$  und  $r$  und bekommt eine Beziehung  $T = T(R)$ . Diese Funktion zeigt dann einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die Projektion  $(T, r)$  der Raumkurve in Fig. 2, was verständlich ist, weil der Kernradius  $r < R$  ist und mit Verkleinerung von  $R$  ebenfalls abnimmt. Dennoch haben beide Kurven quantitativ nichts miteinander zu tun, weil die in Fig. 2 dargestellte mit Ausnahme eines einzigen Punktes physikalisch nicht reell ist\*.

\* Die Tatsache, daß die Temperatur des Bogens mit der Einschnürung anwächst, wird gelegentlich als „Bogenparadoxon“ mit den Worten ausgedrückt: „Kühlung eines Lichtbogens erhöht dessen Temperatur.“ Nun bedeutet die Küh-



Diese Ausführungen sollen die Bedeutung der Randbedingungen hervorheben. Nun wird man experimentell, also z.B. aus einer photographischen Aufnahme des Lichtbogens, praktisch doch nur den Kernradius  $r$  ermitteln können, weil die hauptsächlichste Strahlung in dem inneren Teil des Bogens emittiert wird. Will man Experiment und Theorie miteinander vergleichen, so ist nach dem Vorangehenden ersichtlich, daß die Minimumbedingung ihrerseits die Angabe von  $r$  gar nicht leisten kann, wenn nicht irgendeine Aussage über den eigentlichen Bogenrand  $R$  mit der zugehörigen Randtemperatur vorliegt. Man kommt also keinesfalls darum herum, diese Randbedingungen irgendwie festzulegen. Bei Bögen, die in definierten Röhren oder Gefäßen brennen, bietet das keine Schwierigkeiten, und es ist bezeichnend, daß das Minimumprinzip gerade in denjenigen Fällen zum Erfolg geführt hat, bei denen diese Randwerte berücksichtigt werden konnten. Wir erinnern an die ausgezeichneten Ergebnisse STEENBECKs [16] und FOITZIKs [3] bei der Deutung der Messungen am Wälzbogen und an die erfolgreiche Prüfung des Minimalprinzips am „elektrischen Lichtbogen in schnell strömendem Gas“ von KIRSCHSTEIN und KOPPELMANN [7]. Aber auch beim sog. frei brennenden Lichtbogen sollte die Angabe der Randbedingungen keine Schwierigkeiten machen, denn auf irgendeine Weise wird dieser ja doch stabilisiert.

Wir haben uns hier so eingehend mit dem Kanalmodell beschäftigt, weil wir glauben, daß für viele praktische Zwecke dieses einfach durchzurechnende Modell auch heute noch seine Bedeutung für einen Vergleich von Experiment und Theorie hat. Das Minimumprinzip muß bei richtiger Anwendung auf das Kanalmodell zu guten Näherungswerten für den Bogenzustand führen und hat seine Brauchbarkeit in den Fällen, in denen es vernünftig gehandhabt wurde, auch bewiesen.

## V. Diskussion der Ergebnisse

In den vorangehenden Abschnitten haben wir gezeigt, daß das Minimalprinzip der Entropieproduktion, angewandt auf den elektrischen Lichtbogen, sowohl ganz allgemein, als auch bei der vereinfachten Vorstellung des Kanalmodells, zum STEENBECKSchen Prinzip der minimalen Brennspannung führt.

Umgekehrt schließend, dürfen wir nun auch die zahlreichen praktischen Erfolge, die man bei der Anwendung dieses Prinzips auf den elektrischen Lichtbogen erzielt hat, als experimentelle Beweise für die

lung einer Bogensäule nichts anderes als das Herabsetzen der Temperatur in den Randgebieten der Säule, bewirkt also eine Verkleinerung des Bogenradius  $R$ , mit anderen Worten eine Einschnürung der Bogensäule. Macht man sich dies klar, so ist aber das „Bogenparadoxon“ nicht weniger paradox als die Behauptung, daß ein dünner Draht bei derselben Stromstärke heißer wird als ein dicker.



Gültigkeit des Entropieprinzips ansehen, wie sie besser wohl kaum an Hand anderer thermischer Nichtgleichgewichtssysteme erbracht werden können. Der Lichtbogen ist eben ein thermodynamisches System, bei dem die wirksamsten irreversiblen Prozesse besonders gut der Messung zugänglich sind. Der irreversible Strom von Ladungsträgern kann direkt am Amperemeter und die zugehörige „Kraft“ am Voltmeter abgelesen werden. Ferner bereitet die spektroskopische Bestimmung der „thermischen Kraft“, also des Temperaturgradienten und der Temperatur selbst, heute keine prinzipiellen Schwierigkeiten mehr.

Wir müssen zum Schluß aber noch auf eine eigentümliche Schwierigkeit hinweisen, die in Abschnitt II bei der Berechnung der EULERSchen Gleichungen aus dem Variationsproblem von WERGELAND übergegangen worden ist. Dort wurden bei den Variationsableitungen der Entropieproduktion nach den thermodynamischen Potentialen die Koeffizienten  $\alpha_{iK}$ , die doch selbst im allgemeinen Funktionen dieser Potentiale sind, nicht mitvariiert. Ohne diese Vernachlässigung stößt man aber bei der Identifizierung der EULERSchen Gleichungen mit den Erhaltungssätzen auf Unstimmigkeiten, auf die unter anderen GLANS-DORFF [4] aufmerksam gemacht hat. Die Ursache für diese scheinbare Diskrepanz ist nun offensichtlich nicht im Entropieprinzip selbst, sondern in dem Näherungscharakter der linearen Ansätze der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie irreversibler Prozesse zu suchen.

In einer gaskinetischen Arbeit zeigt KOHLER [8], daß sich die statistische Fundamentalgleichung in ein Variationsprinzip umformen läßt, welches Aussagen über Extremaleigenschaften der Entropieerzeugung durch Stöße zuläßt. Wir können daraus schließen, daß das Entropieprinzip in einem viel größeren Bereich gültig ist, als die thermodynamische Kontinuumstheorie, und daß daher die völlig exakte Lösung des Variationsproblems nur entweder mit den gaskinetischen Methoden von ENSKOG-CHAPMAN oder durch Einführung höherer Glieder in die Reihenentwicklung für die generalisierten Ströme und die thermodynamischen Funktionen wie Entropie, chemisches Potential usw. zu bewältigen sein wird. Innerhalb des Anwendungsbereiches der thermodynamischen Theorie kann jedoch die Vernachlässigung der Variation der phänomenologischen Koeffizienten in den Ableitungen von WERGELAND und MAZUR zu keinen ernsthaften Bedenken Anlaß geben.

Im übrigen spielt dieses Problem bei der eigentlichen Rückführung der STEENBECKSchen Minimumbedingung auf das Entropieprinzip überhaupt keine Rolle, weil wir dabei von vornherein von der gesamten Entropieerzeugung ausgegangen sind, ohne die Variationsableitungen bilden zu müssen.

Schließlich mag nicht unerwähnt bleiben, daß es in der Tat einige interessante experimentelle Beobachtungen gibt, die auf die umfassendere Bedeutung des Entropieprinzips hinweisen. Dazu müssen wir

daran erinnern, daß das Prinzip der minimalen Brennspeisung, welches wir hier in das Entropietheorem eingeordnet haben, ja ursprünglich bei der Erklärung des Kathodenfalles von Glimmentladungen auftauchte (COMPTON und MORSE) und oft auch auf kathodennahe Gebiete des Lichtbogens angewandt wird (ROMPE und WEIZEL [13]). Nun ist die thermodynamische Kontinuumstheorie sicher nicht mehr für die Beschreibung des Kathodenfallmechanismus zuständig, wohl aber die gaskinetische Methode mit der exakteren Formulierung der minimalen Entropieproduktion durch Stöße.

Ein paralleler Fall liegt auf gasdynamischem Gebiet vor, nämlich bei der Detonationswelle. Auch hier ist die phänomenologische Theorie auf die Vorgänge innerhalb der Stoßfront nicht mehr anwendbar. Man kann diese Schwierigkeit aber dadurch umgehen, daß man die Welle als stationär und das Gas vor und nach dem Durchlaufen der Stoßfront als im thermischen Gleichgewicht befindlich betrachtet. Die unter diesen Voraussetzungen ableitbare HUGONIOT-Kurve läßt bei gegebenem Ausgangszustand noch eine unendliche Mannigfaltigkeit von Druck- und Dichtewerten zu, in Analogie zu der unendlichen Anzahl von Wertetripeln ( $p, T, E$ ) bei der oben erwähnten Raumkurve des Kanalmodells der Lichtbogentheorie. Genauso wie beim Lichtbogen der stationäre Zustand durch *den* Punkt der Raumkurve beschrieben wird, der einem Minimum der Feldstärke (STEENBECK-Bedingung) entspricht, gibt dort derjenige Punkt der HUGONIOT-Kurve den tatsächlichen stabilen Zustand an, bei dem ein Minimum der Detonationsgeschwindigkeit (CHAPMAN-JOUGUET-Bedingung) und gleichzeitig ein Minimum der spezifischen Entropie entlang der HUGONIOT-Kurve vorliegt (BECKER und SCORAH). Wie HAASE [5] bemerkt hat, sind diese Bedingungen aber gleichbedeutend mit einem Minimum der Entropieproduktion, denn Entropie  $\times$  Detonationsgeschwindigkeit = Entropieproduktion in der Stoßfront.

Während also die Anwendung des Prinzips der minimalen Entropieerzeugung bei Gasentladungsproblemen zwangsläufig auf die STEENBECKSche Bedingung zurückführt, gelangt man bei dem gasdynamischen Problem der Detonationswelle mit demselben Prinzip zur experimentell gesicherten CHAPMAN-JOUGUET-Bedingung.

Diese Ähnlichkeit zwischen den Problemen der Gasdynamik und Gasentladung geht wahrscheinlich über eine rein formale Analogie hinaus. Wie wir oben erwähnten, ist das STEENBECKSche Prinzip mit Erfolg auch auf Kathodenfallgebiete angewandt worden. Zwischen den Verhältnissen in den Fallgebieten mancher Gasentladungen und denjenigen innerhalb der Stoßfront einer Detonationswelle bestehen aber weitgehende Ähnlichkeiten. Hohe Teilchengeschwindigkeiten, ein starker Temperatursprung und chemische Reaktionen einschließlich

Ionisationsvorgängen über eine Strecke von wenigen freien Weglängen sind beiden Erscheinungen gemeinsam. Eine Behandlung beider Probleme unter einem einheitlichen gaskinetischen Gesichtspunkt führt möglicherweise zu interessanten Ergebnissen.

### Zusammenfassung

Es wird der Zusammenhang zwischen dem in der Gasentladungsphysik bekannten STEENBECKSchen Prinzip der minimalen Brennspannung und dem der Theorie irreversibler thermodynamischer Prozesse entnommenen Prinzip der minimalen Entropieproduktion untersucht. Um die übergeordnete Stellung dieses allgemeinen thermodynamischen Prinzips zu erkennen, wird zunächst eine von WERGELAND und MAZUR stammende Ableitung wiedergegeben, welche zeigt, daß die Erhaltungssätze für Masse, Ladung und Energie in erster Näherung als EULERSche Gleichungen dieses Extremalprinzips angesehen werden können. Die Erhaltungssätze enthalten natürlich auch die für die Lichtbogen­theorie wesentlichen Grundgleichungen, also z.B. die ELENBAAS-HELLERSche Energiebilanz. Ausgehend von der Entropiebilanz eines allgemeinen thermodynamischen Nichtgleichgewichtssystems im stationären Zustand gelangt man unter Berücksichtigung der Erhaltungssätze zu einem Ausdruck für die gesamte Entropieproduktion, der bereits als Satz von GOUY und STODOLA bekannt ist. Für den elektrischen Lichtbogen erhält man ferner bei Vernachlässigung aller nichtelektrischen Kräfte auf den Stromtransport für die Entropieerzeugung

$$\Theta = \frac{1}{T_R} \int (j, \mathfrak{E}) d\tau = \frac{IU}{T_R},$$

wobei  $I$  die Stromstärke,  $U$  die Brennspannung und  $T_R$  die Randtemperatur des Bogens bedeutet. Da  $\Theta$  im stationären Zustand ein Minimum sein soll, so muß bei  $I, T_R = \text{const}$  auch die Brennspannung  $U$  einen Minimalwert annehmen. Das STEENBECKSche Prinzip ist somit als Spezialfall eines echten thermodynamischen Extremalprinzips anzusehen.

Bei der Behandlung des Kanalmodells wird darauf hingewiesen, daß bei Modellvorstellungen von thermodynamischen Systemen nicht nur das Energieprinzip (erster Hauptsatz), sondern auch das Entropieprinzip (zweiter Hauptsatz) erfüllt sein muß und daß die Anwendung des letzteren auf den Lichtbogen zwangsläufig wieder auf die STEENBECKSchen Forderungen

$$\frac{dE}{dv} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{dE}{dT} = 0$$

(Minimum der Feldstärke)

führt. Da das STEENBECKSche Prinzip sowohl allgemein als auch im Rahmen der Kanalmodellvorstellung auf das thermodynamische Entropieprinzip zurückgeführt werden kann, dürfen rückschauend auch die zahlreichen positiven Resultate, die man bei der Anwendung auf den Lichtbogen erzielt hat (STEENBECK, FOITZIK, KIRSCHSTEIN und KOPPELMANN), als experimentelle Beweise für das Minimalprinzip der Entropieproduktion angesehen werden.

In der Diskussion der Ergebnisse wird weiterhin noch auf den Näherungscharakter der phänomenologischen Theorie irreversibler Prozesse eingegangen, der sich bei der Ableitung der EULERSchen Gleichungen bemerkbar macht. Erfolgreiche Anwendungen des Minimumprinzips auf Kathodenfallgebiete (ROMPE und WEIZEL) und auf die Detonationswelle (HAASE) deuten darauf hin, daß das Entropieprinzip noch in einem Bereich Gültigkeit hat, in dem die phänomenologische Theorie versagen muß. Schließlich wird auf die Ähnlichkeit der Verhältnisse in den Fallgebieten bei Gasentladungen und in der Front der Detonationswelle hingewiesen.

### Literatur

- [1] GROOT, S. R. DE: Thermodynamics of irreversible processes. Amsterdam 1951. — [2] ELENBAAS, W., F. KESSELRING u. F. KOPPELMANN: ETZ **57**, 1497 (1936). — [3] FOITZIK, R.: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **19**, (I), 28 (1940). — [4] GLANS-DORFF, P.: Physica, Haag **19**, 737, 1029 (1953). — [5] HAASE, R.: Z. Naturforsch. **6a**, 522 (1951). — [6] HAASE, R.: Thermodynamisch-phänomenologische Theorie der irreversiblen Prozesse. Ergebn. exakt. Naturw. **26**, 56—164 (1952). — [7] KIRSCHSTEIN, B., u. F. KOPPELMANN: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **16** (III), 56 (1937). — [8] KOHLER, M.: Z. Physik **124**, 772 (1948). — [9] MAECKER, H., u. TH. PETERS: Z. Physik **144**, 586 (1956). — [10] MAZUR, P.: Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci., V. Ser. **38**, 182 (1952). — [11] MEIXNER, J.: Ann. Phys. (5) **39**, 333 (1941); (5) **43**, 244 (1943). — Z. phys. Chem. **53**, 235 (1943). — [12] PRIGOGINE, I.: Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles. Paris u. Lüttich 1947. — [13] ROMPE, R., u. W. WEIZEL: Z. Physik **119**, 366 (1942). — [14] ROMPE, R., u. W. WEIZEL: Z. Physik **120**, 31 (1943). — Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1949. — [15] STEENBECK, M.: Phys. Z. **33**, 809 (1932). — [16] STEENBECK, M.: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **19** (I), 59 (1940). — [17] STODOLA, A.: Dampf- und Gasturbinen. Berlin: Springer 1924. — [18] WERGELAND, H.: K. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **23**, 110 (1950).

From the Institute of Applied Physics, University of Allahabad, India

## Absorption and Dispersion of Microwaves in Methyl Bromide

By

PREM SWARUP

(Eingegangen am 23. Dezember 1955)

The absorption and dispersion in case of  $\text{CH}_3\text{Br}$  at moderate pressures in the microwave region due to the pressure broadened inversion spectrum ( $\bar{\nu}_{JK}=0$ ) has been analysed on the basis of the quantum-mechanical expressions of VAN VLECK-WEISSKOPF for absorption and dispersion. Theoretical and experimental data are compared.

The dielectric behaviour of methyl bromide in gaseous phase has been studied among other polar molecules at 9000 MC./sec. Methyl bromide is a symmetric top molecule whose inversion involves the internal rotation of  $\text{CH}_2$  group relative to the rest of the molecule. The inversion frequency lies virtually at zero wavenumbers and the rotational lines are clustered about  $0.63 \text{ cm}^{-1}$ . It has already been shown [3], [6] [2] that the absorption spectrum of  $\text{CH}_3\text{Br}$  in the X-band can be very well predicted by the quantum-mechanical expression of VAN VLECK-WEISSKOPF [7] for absorption taking into account only the contribution of the pressure broadened inversion line in the moderate pressure region. This indicates that the contribution due to the rotational resonance at  $0.63 \text{ cm}^{-1}$  to the intensity observed at 9000 MC./sec. is negligible. On substituting the value of resonance frequency  $\bar{\nu}_{JK}=0$ , the VAN VLECK-WEISSKOPF expression reduces to the DEBYE expression:

$$\frac{\alpha}{\bar{\nu}^2} = \frac{4\pi^2 \sum N_{JK} |\mu_{JK}|^2}{3k \cdot T} \left[ \frac{\overline{\Delta\nu}}{\overline{\Delta\nu}^2 + (\bar{\nu} - \bar{\nu}_{JK})^2} + \frac{\overline{\Delta\nu}}{\overline{\Delta\nu}^2 + (\bar{\nu} + \bar{\nu}_{JK})^2} \right], \quad (1)$$

$$= 2\pi \cdot I \cdot \phi \left[ \frac{\overline{\Delta\nu}}{\overline{\Delta\nu}^2 + \bar{\nu}^2} \right] \quad (2)$$

where  $\alpha$  (per cm.) is the absorption coefficient,  $I$  (per cm. Hg.) is the Intensity factor,  $\phi$  the pressure in cm. Hg;  $\overline{\Delta\nu}$  is the line width parameter (per cm.),  $\bar{\nu}$  the frequency of measurement ( $\text{Cm}^{-1}$ ). Taking dipole moment as 1.80 Debye, the value of  $I$  comes out to be  $0.08 \times 10^{-4}$  per cm Hg.

The line width parameter  $\overline{\Delta\nu}$  at one atmosphere pressure has been taken as  $0.122 \text{ cm}^{-1}$  which gives best fit to the curves [2]. By this value



of  $\overline{\Delta\nu}$ , the collision diameter  $b$  is calculated by the formula:

$$\overline{\Delta\nu} = \frac{2N}{c} \cdot (RT/\pi M)^{\frac{1}{2}} \cdot b^2. \quad (3)$$

from which the value of  $b$  comes out to be  $9.0 \times 10^{-8}$  cm. while the kinetic theory value is 5.8 Å. Since the microwave collision diameter is greater than the kinetic theory diameter, it can be considered that the absorbing molecule will have the colliding molecule within its sphere of influence for a fraction  $\frac{4\pi b^3}{3} \cdot N$  of the total time and any further collision during this time will be ineffective. The line width parameter will, therefore, not adhere strictly to the linear pressure variance but will rise less rapidly with pressure as:

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\Delta\nu}}{p} &= 0.122 (1 - 4\pi b^3 \cdot N/3) \text{ cm}^{-1}/\text{atoms.} \\ &= 16 \times 10^{-4} \cdot (1 - 9.848 \times 10^{-4} \cdot p) \text{ cm}^{-1}/\text{cm. Hg.} \\ \overline{\Delta\nu} &= 16 \times 10^{-4} \cdot p - 15.7 \times 10^{-7} p^2 \cdot \text{cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

It is observed that the square term does not significantly contribute to the line width and  $\overline{\Delta\nu}$  will show a linear variation with pressure which is in contrast to the ammonia case [2] where  $p^2$  term makes significant contribution

$$\frac{\overline{\Delta\nu}}{p} = 0.62 (1 - 0.25p) \text{ cm}^{-1}/\text{atmos.}$$

The reason is that the resonance frequency in  $\text{CH}_3\text{Br}$  case is already centred on zero wavenumbers and so there is no difference between high and low pressure spectra. Similarly in case of ammonia it can be expected that  $\overline{\Delta\nu}$  should show linear variation with pressure after the resonance frequency becomes virtually zero at 2 atmosphere pressure or in case of deuterio-ammonia ( $\text{ND}_3$ ) at 9 cm. pressure only. The experimental results of BLEANEY-LOUBSER [2] show that  $\frac{\overline{\Delta\nu}}{p}$  for  $\text{NH}_3$  attains a constant value after the resonance frequency becomes zero and the results of BIRNBAUM and MARYOTT [1] show that  $\frac{\overline{\Delta\nu}}{p}$  for  $\text{ND}_3$  becomes constant above 9 cm. pressure at which the resonance frequency shifts to zero wavenumber.

The theoretical values of the reduced absorption calculated by the relation (2) above using the value of line width parameter as given by the relation (4) at moderate pressure, room temperature and 9000 MC./sec. have been tabulated in Table 1 together with the experimentally

Table 1. *Reduced absorption coefficient of CH<sub>3</sub>Br in an unbounded medium at moderate pressures, room temperature and 9000 MC/sec*

	Pressure (atmosphere)						
	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
Theor. $\alpha/\bar{\nu}^2 \times 10^4$ cm. . . .	6.6	14.4	20	24.4	31	38.8	45.6
Author $\alpha/\bar{\nu}^2 \times 10^4$ cm. . . .	6.6	16.6	21.1	27.7	33.3	41	46.4
HERSHBERGER [6] . . . . .							46

measured reduced absorption values. The measurements were made by the fixed frequency spectrograph reported earlier [4], [5]. The measured values are excellently covered by the theoretical values.

### Electric susceptibility of methyl bromide

The microwave resonance contribution to the electric susceptibility of the molecule can be calculated by the VAN VLECK-WEISSKOPF expression for dispersion [7]:

$$\epsilon' - 1 = \frac{4\pi \sum N_{JK} |\mu_{JK}|^2}{6kT} \left[ \frac{\Delta \bar{\nu}^2 + \bar{\nu}_{JK}(\bar{\nu} + \bar{\nu}_{JK})}{\Delta \bar{\nu}^2 + (\bar{\nu} + \bar{\nu}_{JK})^2} + \frac{\Delta \bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_{JK}(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{JK})}{\Delta \bar{\nu}^2 + (\bar{\nu} - \bar{\nu}_{JK})^2} \right]. \quad (5)$$

The net electric susceptibility of the gas will also include contributions due to all polarisations. The expression for the molar polarisation is:

$$P = \frac{(\epsilon' - 1) \cdot V}{(\epsilon' + 2)} = (P_e + P_A) + P_\mu$$

where  $P_e$  and  $P_A$  are the electronic and atomic polarisations,  $V$  is the molar volume and  $P_\mu$  is the dipolar polarisation. In the microwave region, the expression is:

$$\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} = \frac{\rho(P_e + P_A)}{R \cdot T} + \frac{4\pi \sum N_{JK} \cdot |\mu_{JK}|^2}{9k \cdot T} \left[ \frac{\Delta \bar{\nu}^2 + \bar{\nu}_{JK}(\bar{\nu} + \bar{\nu}_{JK})}{\Delta \bar{\nu}^2 + (\bar{\nu} + \bar{\nu}_{JK})^2} + \frac{\Delta \bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_{JK}(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{JK})}{\Delta \bar{\nu}^2 + (\bar{\nu} - \bar{\nu}_{JK})^2} \right].$$

Putting  $\bar{\nu}_{JK} = 0$ , the expression as applicable to CH<sub>3</sub>Br becomes:

$$\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} = \left[ \frac{(P_e + P_A)}{R \cdot T} \right] \cdot \rho' + \frac{1}{3} \cdot I \rho' \left[ \frac{\Delta \bar{\nu}^2}{\Delta \bar{\nu}^2 + \bar{\nu}^2} \right]. \quad (6)$$

Taking  $\epsilon' + 2 = 3$  in case of gases, then the expression for the susceptibility at a frequency  $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$  comes out to be:

$$\delta = \epsilon' - 1 = \left[ \frac{3(P_e + P_A)}{R \cdot T} \right] \cdot \rho' + I \rho' \left[ \frac{\Delta \bar{\nu}^2}{\Delta \bar{\nu}^2 + \bar{\nu}^2} \right]. \quad (7)$$

The static value of  $\delta_0$  at the long wavelength end or  $\bar{\nu}=0$  is;

$$\delta_0 = \left[ \frac{3(P_e + P_A)}{RT} \right] p' + I p'. \quad (8)$$

Since gas is not the ideal one, VANDER-WAAL's corrections in pressure have to be applied i.e.  $p' = p \left[ 1 + \left( \frac{p}{RT} \right) \left\{ \frac{a}{RT} - b \right\} \right]$  where  $a$  and  $b$  are VANDER-WAAL constants. It has been found that in the moderate pressure region the correction does not materially change the pressure.

The static value of the dielectric constant of methyl bromide is 1.0096, at one atmosphere pressure and room temperature. The term involving the electronic and atomic polarisations is calculated by the relation (8) above knowing  $\delta_0$  and  $I \cdot p$ , which comes out to be:  $11.8 \times 10^{-5} \cdot p$  where  $p$  is in (cm. Hg.). Thus the final expression for the electric susceptibility of methyl bromide at a pressure  $p$  (cm. Hg.) and a frequency  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) comes out to be:

$$\delta = 11.8 \times 10^{-5} p + 0.08 \times 10^{-4} p \left[ \frac{\overline{\Delta \nu^2}}{\Delta \nu^2 + \bar{\nu}^2} \right] \quad (9)$$

where  $\overline{\Delta \nu}$  is given by the expression (4) above.

The theoretically calculated values of the electric susceptibility at room temperature, 9000 MC./sec. and moderate pressure have been tabulated in Table 2 together with the experimentally measured values. The measurements were made by standing wave technique already reported [4], [5]. It is observed that  $\delta$  varies linearly with pressure. The theoretical values of  $\delta$  at atmospheric pressure and various wavelengths

Table 2. Values of  $\delta \times 10^3$  in case of  $\text{CH}_3\text{Br}$  at  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  and moderate pressures both experimental and theoretical

	Pressure (cm. Hg.)						
	20	30	40	50	60	70	atmos.
Theoretical . . .	2.26	3.5	4.7	5.9	7	8.2	9.1
Author [2] . . .	2.4	3.5	5	6.2	7.4	8.6	9.5

Table 3. Values of  $\delta \times 10^3$  at atmospheric pressure and various wavelength

	Frequency in Wavenumbers				
	0	0.1 (S-Band)	0.2 (C-Band)	0.3 (X-Band)	0.8 (K-Band)
Calculated . . . . .	9.6	9.33	9.13	9.1	8.98
Static value . . . . .	9.6	—	—	—	—
HERSHBERGER [6] . . . . .	9.7	—	—	9.5	10.0
Author . . . . .	—	—	—	9.5	—

have been tabulated in Table 3 together with the values of various workers so far reported.

The author is indebted to SHRI KRISHNAJI, incharge Microwave Laboratory, Department of Physics under whose guidance this work was performed.

### References

- [1] BIRNBAUM, G., and A. A. MARYOTT: *Phys. Rev.* **92**, 270 (1953). —  
[2] BLEANEY, B., and J. H. N. LOUBSER: *Proc. Phys. Soc. Lond.* **63**, 483 (1950). —  
[3] KRISHNAJI, and P. SWARUP: *J. Chem. Phys.* **22**, 568 (1954). — [4] KRISHNAJI,  
and P. SWARUP: *Z. Physik* **138**, 550 (1954). — [5] SWARUP, P.: *J. Sci. Ind. Res. B* **13**, 311 (1954). — [6] SWARUP, P.: D. Phil. Thesis, Absorption of Microwaves  
in gases in 3 cm region. Allahabad University 1954. — [7] VLECK, J. H. VAN, and  
V. F. WEISSKOPF: *Rev. Mod. Phys.* **17**, 227 (1945). — [8] WALTER, J. E., and  
W. D. HERSHBERGER: *J. Appl. Phys.* **17**, 814 (1946).

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart,  
und dem Institut für Theoretische und Angewandte Physik  
der Technischen Hochschule Stuttgart

## **Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen**

### **I. Gitterfehlstellen in Nickel, Kobalt und ihren Legierungen**

Von

ALFRED SEEGER

Mit 1 Figur im Text

*(Eingegangen am 20. Januar 1956)*

In einer kurzen allgemeinen Diskussion der elektronentheoretischen Behandlung von Gitterfehlern in Metallen wird erläutert, weshalb sich alle bisherigen derartigen Rechnungen auf einwertige Metalle beschränkten und weshalb der allgemeinen Ausdehnung auf mehrwertige Metalle große Schwierigkeiten entgegenstehen. Es wird gezeigt, daß im Falle von ferromagnetischem Nickel und Kobalt sowie bei gewissen ferromagnetischen Legierungen diese Schwierigkeiten zum Teil überwunden und der Restwiderstand von Gitterfehlern in guter Näherung berechnet werden kann. Die Sonderstellung dieser nicht-einwertigen Metalle hängt damit zusammen, daß der elektrische Strom überwiegend durch jene  $4s$ -Elektronen getragen wird, deren Spinrichtung parallel zur Magnetisierungsrichtung ist.

Die Rechnungen werden für Gitterlücken in Nickel durchgeführt und ergeben gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Zusatzwiderstand pro Atom. Die Bildungsenergie von Gitterlücken in Ni kann heute noch nicht ohne Zusatzannahmen berechnet werden. Durch eine vergleichende Diskussion der experimentellen Daten und der theoretischen Möglichkeiten kann jedoch gezeigt werden, daß sowohl für die Energie von Gitterlücken als auch für die Kohäsionsenergie metallischen Nickels die homöopolare Bindung zwischen den  $3d$ -Elektronen benachbarter Atome ganz wesentlich ist.

### **1. Einleitung**

Die vorliegende Arbeit stellt die erste Mitteilung über eine Reihe von Untersuchungen dar, bei denen mit den Hilfsmitteln der Elektronentheorie der Metalle Gitterfehler in Metallen\* behandelt wurden. Als Beispiele für die untersuchten Arten von Gitterfehlstellen seien Gitterlücken, Doppelgitterlücken, Zwischengitteratome, Versetzungen und Stapelfehler genannt; die behandelten Eigenschaften sind im wesentlichen die von diesen Fehlstellen hervorgerufenen Änderungen des

\* Wegen einer systematischen Behandlung der Gitterfehlstellen sowie eines Überblicks über die wichtigsten experimentellen und theoretischen Ergebnisse sei auf A. SEEGER, Theorie der Gitterfehlstellen im Handbuch der Physik, Bd. VII/1, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955, verwiesen.



elektrischen Widerstands und der Dichte des jeweiligen Metalls sowie gelegentlich die Bildungs- und Wanderungsenergien der genannten Fehlstellen.

Voraussetzung für die elektronentheoretische Behandlung von Störungen in einem Metallgitter ist, daß man die Elektronenstruktur des Metalls, also die Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Bänder, kennt und daß die für die vorliegenden Zwecke wichtigsten Elektronen, im allgemeinen die sog. *Leitfähigkeitselektronen*, durch einfache Wellenfunktionen beschrieben werden können.

Diese Voraussetzungen haben dazu geführt, daß sich alle bis jetzt veröffentlichten Untersuchungen zum vorliegenden Thema auf einwertige Metalle beschränkten, also auf die Alkalimetalle und die Edelmetalle. In diesen Fällen kommt es vor allem auf die *s*-Elektronen außerhalb der abgeschlossenen Elektronenschalen an. Diese können in ausreichender Näherung als ein Gas quasifreier Elektronen behandelt werden. Die Wellenfunktionen sind dann ebene Wellen. Unterschiede zwischen verschiedenen einwertigen Metallen derselben Struktur kommen nur in der effektiven Masse  $m^*$ , also in dem Zusammenhang zwischen der Energie der Elektronen

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 \quad (1)$$

und dem Betrag  $k$  ihres Wellenzahlvektors zum Ausdruck\*. Rechnungen, die ein Eingehen auf die individuellen Züge der einzelnen Metalle, z.B. die Wechselwirkung zwischen den Ionenrümpfen, erforderten, wurden nur für Kupfer durchgeführt, über das die meisten experimentellen Ergebnisse vorliegen.

Wegen der Schwierigkeiten, die mit der Handhabung komplizierter Wellenfunktionen für Metallelektronen verbunden sind, wird die allgemeine Ausdehnung dieser Ergebnisse auf mehrwertige Metalle noch lange Zeit unmöglich sein. Das Metall, über das nächst Kupfer die meisten experimentellen Resultate vorliegen, ist Nickel. Es ist deshalb ein sehr glückliches Zusammentreffen, daß man gerade für Nickel (und für einige weitere ähnlich gelagerte Spezialfälle) die elektrischen Eigenschaften von Gitterfehlern in guter Näherung mit etwa dem gleichen mathematischen Aufwand wie bei den einwertigen Metallen behandeln kann. Der Hauptzweck dieser Mitteilung ist es, die Grundgedanken der Methode darzulegen und die Resultate mit den vorliegenden Experimenten zu vergleichen. Dies wird in den Ziff. 2 und 3 geschehen.

\*  $\varepsilon$  ist, wenn die effektive Masse  $m^*$  von der Masse  $m$  der freien Elektronen verschieden ist, *nicht* die kinetische, sondern die gesamte Energie der Elektronen. Der Grund dafür ist, daß die Abweichungen des Verhältnisses  $m^*/m$  vom Werte 1 von Beiträgen der potentiellen Energie herrühren. Vgl. hierzu F. SEITZ, *Modern Theorie of Solids*, S. 350ff. New York: McGraw Hill 1940. —  $\hbar$  in Gl. (1) bedeutet wie üblich die durch  $2\pi$  dividierte PLANCKSche Konstante.

Nicht so einfach wie beim elektrischen Widerstand liegen die Verhältnisse bei der Bildungsenergie der Fehlstellen, z.B. derjenigen von Gitterlücken in Nickel, die aus den Untersuchungen von CLAREBROUGH, HARGREAVES und WEST [4], [5] sowie NICHOLAS [13] näherungsweise bekannt ist. Die Schwierigkeiten rühren davon her, daß die Elektronen in der nicht ganz aufgefüllten  $d$ -Schale ganz wesentlich zur Kohäsionsenergie der Übergangsmetalle beitragen, daß jedoch die feineren Züge ihres Beitrags noch keineswegs klar sind\*.

Wie in Ziff. 4 gezeigt werden wird, kann man jedoch aus der beobachteten Bildungsenergie der Fehlstellen Rückschlüsse auf die Art des Mitwirkens der  $d$ -Elektronen bei der Bindung ziehen und damit einen Beitrag zum Verständnis der auffallend großen Bindungsfestigkeit der Übergangsmetalle liefern.

## 2. Theorie des elektrischen Widerstands von Gitterfehlstellen in den ferromagnetischen Metallen Nickel und Kobalt sowie einigen ihrer Legierungen

Die folgenden Überlegungen machen wesentlichen Gebrauch vom Ferromagnetismus von Nickel, Kobalt und gewissen Legierungen, von denen uns das binäre System Ni—Co besonders interessiert. Dies bedeutet, daß die hier zu entwickelnde Theorie nur bei Temperaturen zu trifft, die genügend tief unterhalb der CURIE-Temperatur liegen, so daß die Sättigungsmagnetisierung (bzw. die spontane Magnetisierung) nicht wesentlich von derjenigen bei ganz tiefen Temperaturen verschieden ist. Dies bringt praktisch keine Einschränkung des Anwendbarkeitsbereiches der Theorie mit sich, da man den elektrischen Zusatzwiderstand von statischen Störungen des Kristallgitters bei Metallen ohnehin immer bei möglichst tiefen Temperaturen zu messen pflegt. Der Grund dafür ist, daß man bei der Messung das Verhältnis von Zusatzwiderstand zu thermischem Widerstand möglichst groß machen will.

Als Modell für die Elektronenstruktur der Ferromagnetica verwenden wir das sog. MOTTSche Modell [10], [11]: Pro Atom sind fünf  $d$ -Elektronen vorhanden, deren Spinrichtung *parallel* zur Magnetisierungsrichtung ist und die somit ihre Teilschale ganz auffüllen. Die Teilschale der  $d$ -Elektronen mit Spinrichtung *antiparallel* zur Magnetisierungsrichtung enthält weniger als fünf  $d$ -Elektronen pro Atom und ist deshalb nicht voll aufgefüllt; die Zahl der „positiven Löcher“ in dieser Teilschale ist für die Sättigungsmagnetisierung maßgebend. Die Zahl der  $s$ -Elektronen mit  $+$ -Spin (d.h. Spinrichtung parallel zur Magnetisierungsrichtung) wird als vernachlässigbar wenig verschieden von der Zahl der  $s$ -Elektronen mit  $-$ -Spin (Spinrichtung antiparallel zur Magnetisierungsrichtung) angenommen. Die Gesamtzahl der  $4s$ -Elektronen pro Atom bestimmt sich aus der Gesamtzahl der Elektronen pro Atom und der Zahl der positiven Löcher in der  $3d$ -Schale; sie ist im Falle von Nickel

\* Siehe z.B. SEEGER, A.: Zur Elektronentheorie der Übergangsmetalle, im Bericht vom 10. Solvay-Kongreß für Physik. Brüssel: Stoops 1955.

gleich der letztgenannten Zahl und im Falle von Kobalt um Eins kleiner als die Zahl der positiven Löcher.

Die Zahl der positiven Löcher und damit der  $s$ -Elektronen kann man aus der Sättigungsmagnetisierung ableiten. Unter der Annahme, daß nur der *Spin* der  $d$ -Elektronen zum magnetischen Moment beitrage, hat MOTT die Zahl der  $4s$ -Elektronen pro Atom in Nickel zu  $s = 0,6$  bestimmt. Berücksichtigt man jedoch den Beitrag des *Bahnmoments* der  $d$ -Elektronen, so ergibt sich nach ARGYRES und KITTEL [2]  $s = 0,54$ . Bei Kobalt beträgt der „klassische Wert“  $s = 0,7$ . Hier liegen jedoch keine Messungen der Spinresonanz vor, so daß man zur Zeit den Einfluß des Bahnmoments der  $d$ -Elektronen nicht mit in Rechnung stellen kann. Wir werden bei unseren Rechnungen für Nickel  $s = 0,54$  zugrunde legen; da bei Kobalt sowie bei den Legierungen noch keine Experimente vorliegen, die einen quantitativen Vergleich mit der hier entwickelten Theorie gestatten würden, brauchen wir uns auf den genauen Wert von  $s$  in diesen Fällen nicht festzulegen.

Dieses Modell für die Elektronenstruktur der ferromagnetischen Metalle und Legierungen ist in dem oben angegebenen Temperaturbereich auf jene Stoffe anwendbar, die auf der sog. SLATER-PAULINGschen Kurve der Sättigungsmagnetisierungen [18], [14], und zwar rechts von deren Maximum, liegen. Links vom Maximum der SLATER-PAULINGschen Kurve, also z.B. beim  $\alpha$ -Eisen, gibt es auch im voll magnetisierten Zustand positive Lücken mit  $+$ -Spin in der  $3d$ -Schale. Für diese Fälle gelten die untenstehenden Betrachtungen über den elektrischen Widerstand von Gitterfehlstellen nicht.

Nach MOTT ist wegen ihrer großen effektiven Masse der Beitrag der  $3d$ -Elektronen zur elektrischen Leitfähigkeit von Nickel sehr klein. Der größte Teil des elektrischen Stromes wird von den  $4s$ -Elektronen getragen, und zwar von denjenigen mit  $+$ -Spin. Die freie Weglänge der  $s$ -Elektronen mit  $-$ -Spin ist nämlich deswegen stark reduziert, weil diese unter Erhaltung ihrer Spinrichtung sehr häufig Übergänge in das  $3d$ -Band ausführen, in welchem die Zustandsdichte sehr viel größer als im  $4s$ -Band ist\*. Dies bedeutet, daß für den elektrischen Zusatzwiderstand von Fehlstellen in Nickel nur die zusätzliche Streuung der  $4s$ -Elektronen mit  $+$ -Spin wesentlich ist, da ja alle übrigen Elektronen ohnehin nur wenig zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Da jedoch in guter Näherung bei der Streuung von Elektronen in Metallen die Spinrichtung erhalten bleibt, sehen diese  $4s$ -Elektronen gewissermaßen gefüllte  $3d$ -Schalen vor sich, so daß die Verhältnisse ganz analog wie bei den Edelmetallen sind. Man braucht also wie dort lediglich die Wechselwirkung der Leitfähigkeitselektronen untereinander zu betrachten und keinerlei Detailkenntnisse über die Wellenfunktionen der  $3d$ -Elektronen zu besitzen. Dies ist die wesentliche Vereinfachung, die im vorliegenden Problem gegenüber dem allgemeinen Falle der Übergangselemente auftritt.

Betrachtet man Gitterfehler, die die lokale Elektronendichte praktisch ungeändert lassen (z.B. Stapelfehler), so liegen die Verhältnisse

\* Diese Bevorzugung der  $4s$ -Elektronen mit  $+$ -Spin beim Ladungstransport verschwindet mit verschwindender Sättigungsmagnetisierung. Dies ist bekanntlich der Grund dafür, daß der elektrische Widerstand von paramagnetischem Nickel wesentlich höher als derjenige von ferromagnetischem Nickel ist.

in der bis jetzt besprochenen Näherung überhaupt vollkommen gleich wie bei den einwertigen Metallen. Der elektrische Widerstand von Stapelfehlern ist im System Nickel—Kobalt von besonderem Interesse, da in der Nähe der Phasengrenze zwischen den kubisch-flächenzentrierten und den hexagonal dichtest gepackten Legierungen die spezifische Energie der Stapelfehler sehr niedrig wird und Stapelfehler in verformten Legierungen dementsprechend häufig auftreten sollten. In der Tat wurde von BROOM und BARRETT [3] festgestellt, daß bei der betreffenden Zusammensetzung die Widerstandsänderung von kaltverformten Kobalt—Nickel-Legierungen am größten ist, und die eben erwähnte Deutung für diese Beobachtung vorgeschlagen. Allerdings ist die Berechnung der Streuung der Leitfähigkeitselektronen an einem Stapelfehler ohne zusätzliche Annahmen oder Informationen keineswegs ein einfaches Problem. Man kann die Elektronen nämlich nicht als frei oder quasifrei behandeln, da ebene Wellen vom Stapelfehler nicht gestreut werden. Man muß vielmehr berücksichtigen, daß die Wellenfunktionen im ungestörten periodischen Gitter im Takte der Gitterperiodizität *modulierte* ebene Wellen sind.

Ändert der Gitterfehler die lokale Ladungsdichte (was in der Regel der Fall ist), so muß man für die weitere Diskussion die wohl gerechtfertigte Annahme machen, daß die Abschirmung der Ladungsüberschüsse allein durch die 4s-Elektronen erfolgt. Wir betrachten das Beispiel einer sog. SCHOTTKY-Fehlstelle (Gitterlücke) in Nickel: Ein Ion wird von seinem Gitterplatz im Kristallinnern entfernt und an der Kristalloberfläche oder an einem Sprung in einer Versetzungslinie angebaut. Wegen der starken Lokalisierung der 3d-Funktionen und erst recht der übrigen Wellenfunktionen der inneren Schalen auf das Innere des Atomvolumens bleibt dabei die Verteilung der betreffenden Elektronen relativ zum Atomkern praktisch ungeändert. Dies bedeutet, daß am Ort der Gitterlücke eine effektive Ladung von 0,54 Elektronenladungen auftritt. Diese effektive Ladung wird durch Umlagerungen im 4s-Elektronengas abgeschirmt und gibt zu einer Erhöhung  $V(r)$  der potentiellen Energie der Elektronen Anlaß, die in guter Näherung rotationssymmetrisch um den Ort der Gitterlücke ( $r=0$ ) ist.

Die weitere Behandlung des Problems schließt sich genau dem Vorgehen von JONGENBURGER [9] und ABELÈS [1] bei einwertigen Metallen an. Für den zusätzlichen spezifischen Widerstand einer Konzentration  $c$  von Gitterlücken ergibt sich

$$\varrho_0 = \frac{\hbar k_F}{n e^2} c A, \quad (2)$$

wobei  $k_F$  die Wellenzahl an der FERMI-Oberfläche der als quasifrei behandelten s-Elektronen,  $e$  die Elektronenladung,  $n$  die Zahl der zum



Stromtransport beitragenden Elektronen pro Atom (im Falle von ferromagnetischem Ni ist nach dem oben Gesagten  $n=s/2=0,27$ ) und

$$A = \frac{4\pi}{k_F^2} \sum_{l=0}^{\infty} \{ (2l+1) \sin^2 \eta_l - 2(l+1) \sin \eta_l \sin \eta_{l+1} \cos(\eta_l - \eta_{l+1}) \} \quad (3)$$

der effektive Streuquerschnitt einer Gitterlücke ist.  $\eta_l$  bedeutet die Phasenverschiebung, die die  $l$ -te Partialwelle an der FERMI-Oberfläche am Potential  $V(r)$  erleidet. Die  $\eta_l$  unterliegen der sog. FRIEDELschen Bedingung [6], die im vorliegenden Falle

$$s = -\frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \eta_l \quad (4)$$

lautet. Wie bei JONGENBURGER und ABELÈS wurde folgender Verlauf der potentiellen Energie zugrunde gelegt

$$V(r) = \begin{cases} V_0 \equiv \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m^*} & r \leq a \\ 0 & r > a. \end{cases} \quad (5)$$

Die Phasenkonstanten  $\eta_l$  wurden streng mit Hilfe der bei MOTT und MASSEY [12] angegebenen Formeln für verschiedene Werte des dimensionslosen Parameters  $k_F \cdot a$  berechnet\*. Der Parameter  $k_0 a$  wurde so bestimmt, daß Gl. (4) mit  $s=0,54$  erfüllt wurde. Zusammengehörige Werte von  $k_F a$ ,  $k_0 a$ ,

$$B = \frac{k_F^2 A}{4\pi} \quad (6)$$

und von  $\varrho_0$  (wie üblich in  $\mu\Omega\text{cm}/\%$  Leerstellen gerechnet) sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Kenngrößen für die Berechnung des elektrischen Widerstandes von Gitterlücken in Nickel. (Erläuterungen s. Text)

$k_F \cdot a$ . . . . .	0,632	0,918	1,185	1,505	1,800
$k_0 a$ . . . . .	$\infty$	3,137	1,991	1,505	1,261
$B$ . . . . .	0,2945	0,2833	0,2461	0,1859	0,1305
$\varrho_0$ [ $\mu\Omega\text{cm}/\%$ Leerstellen] .	4,989	4,799	4,169	3,149	2,211

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes  $\varrho_0$  vom Parameter  $k_F a$  und damit vom Kugelradius  $a$  [in vorliegendem Falle (Ni) ist  $k_F = 1,130 \text{ \AA}^{-1}$ ]. Wie schon JONGENBURGER betont hat, hängt  $\varrho_0$  verhältnismäßig stark von  $a$  ab. In Fig. 1 sind zwei spezielle Werte bezeichnet, nämlich  $a = r_S$ , wo  $r_S$  der Radius der WIGNER-SEITZ-Kugel

\* Für die Ausführung der numerischen Rechnungen (ebenso wie derjenigen in Ziff. 4) bin ich Herrn cand. phys. H. BROSS zu großem Dank verpflichtet.



von Nickel ist, und  $a_{\text{Cu}} = r_s \cdot (a/r_s)_{\text{Cu}}$ . Hierbei bedeutet  $(a/r_s)_{\text{Cu}}$  jenes Verhältnis von Potentialradius  $a$  und Radius  $r_s$  der WIGNER-SEITZ-Kugel, das bei Cu Übereinstimmung mit dem von STEHLE\* mit einem realistischen Potentialverlauf ermittelten Widerstandswert einer Gitterlücke in diesem Metall ergibt [15]. Da die abzuschirmende Ladung bei Ni kleiner als bei Cu ist, erscheint es als angebracht, für die Ermittlung des Widerstands einer Gitterlücke in Ni  $a$  etwas kleiner als  $a_{\text{Cu}}$  anzusetzen. Wir benützen als theoretischen Wert

$$\left. \begin{aligned} \varrho_0 &= 4 \mu\Omega \text{ cm}/\% \\ \text{Leerstellen.} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Dieser Wert muß kleiner sein als der experimentelle Wert, da neben den hier allein berücksichtigten  $4s^+$ -Elektronen auch die  $4s^-$ -Elektronen und die positiven Löcher im  $3d$ -Band etwas zum Stromtransport beitragen und an der Leerstelle eine zusätzliche Streuung erfahren.

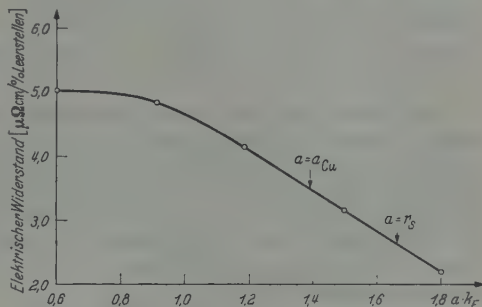


Fig. 1. Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von Gitterlücken in Nickel vom Produkt aus Wellenzahl  $k_F$  an der FERMI-Oberfläche und Radius  $a$  des Potentialkastens. Wegen  $a_{\text{Cu}}$  und  $r_s$  siehe Text

### 3. Vergleich der Theorie mit experimentellen Daten

Die eingangs erwähnten Messungen an Nickel betreffen den elektrischen Widerstand von Gitterlücken in diesem Metall. Die bei CLAREBROUGH, HARGREAVES und WEST [5] angegebenen experimentellen Daten gestatten es, den von einer bekannten Konzentration von Leerstellen hervorgerufenen Zusatzwiderstand zu berechnen, und zwar auf zwei voneinander unabhängigen Wegen. Im einen Fall ([5], Fig. 9) wurde bei der dem Verschwinden durch Kaltverformung entstandener Gitterlücken zuzuschreibenden Erholungsstufe eine Abnahme des spezifischen Widerstandes um  $\Delta\varrho = \frac{1}{8} \mu\Omega \text{ cm}$  und eine relative Dichteänderung  $\Delta D/D = 2,1 \cdot 10^{-4}$  gefunden. Nimmt man an, daß sich pro Leerstelle das Kristallvolumen gerade um ein Atomvolumen ändert, so erhält man daraus

$$\varrho_0 = \frac{\Delta\varrho}{\Delta D} \cdot D = 6 \mu\Omega \text{ cm}/\% \text{ Leerstellen.} \quad (8)$$

\* H. STEHLE, unveröffentlichte Rechnungen. Es wurde ähnlich wie bei JONGENBURGER [9] ein negatives  $\text{Cu}^+$ -Potential benützt, welches so abgeschirmt wurde, daß die FRIEDELsche Summe den Wert  $s = +1$  ergab. Der auf diese Weise ermittelte spezifische Widerstand von Gitterlücken in Cu betrug  $\varrho_0 = 1,67 \mu\Omega \text{ cm}/\% \text{ Leerstellen}$ .

Im zweiten Fall vergleicht man die Widerstandsänderung mit der bei der Erholungsstufe freiwerdenden Wärmemenge  $Q$ . Aus analogen Messungen ([5], [13]) ist (wiederum unter der obengenannten Annahme über die Volumänderung durch Leerstellen) die Bildungsenergie von Leerstellen in Nickel zu

$$U_0 = 1,6 \text{ eV} \quad (9)$$

bekannt. Mit den Meßwerten  $\Delta \varrho = 0,08 \mu\Omega \text{ cm}$  ([5], Fig. 11 und 12) und  $Q = 0,1 \text{ cal/g}$  ([5], Fig. 13)] erhält man ( $M$  = Atomgewicht von Nickel)

$$\varrho_0 = \Delta \varrho \cdot \frac{U_0}{Q \cdot M} = 5 \mu\Omega \text{ cm}/\% \text{ Leerstellen.} \quad (10)$$

Die Werte Gl. (8) und (10) sind wahrscheinlich etwas zu hoch, da die Annahme über den Volumbedarf einer Leerstelle nicht genau zutrifft. Dies rührt davon her, daß die Nachbaratome einer Gitterlücke sich etwas auf die Gitterlücke zu bewegen und damit das Kristallvolumen verkleinern. Beträgt die mit der Bildung einer Leerstelle verbundene Volumvergrößerung das  $q$ -fache des Atomvolumens, so sind die beiden obigen Werte von  $\varrho_0$  mit dem Faktor  $q$  zu multiplizieren, um die wirklichen Widerstandswerte zu erhalten. Da  $q$  etwa 1,0 bis 0,9 beträgt, ist der Einfluß dieser Korrektur gering [16].

Der Vergleich mit dem theoretischen Wert  $\varrho_0$  von Gl. (7) zeigt, daß die experimentellen Werte, wie zu erwarten war, etwas zu hoch liegen. Die Unterschiede sind so, daß sie durch die Vernachlässigungen der Theorie und durch die Ungenauigkeiten in den verwendeten experimentellen Daten erklärt werden können. Man kann also sagen, daß die Theorie die wesentlichen Züge der besonderen, bei Nickel herrschenden Verhältnisse gut wiedergibt.

Über die speziellen Verhältnisse bei Nickel hinausgehend ist der hier durchgeführte Vergleich für das in [1], [9] sowie in der vorliegenden Arbeit verwendete allgemeine Verfahren von Bedeutung, bei welchem das Streupotential einer Gitterlücke durch die FRIEDELsche Bedingung festgelegt wird. Aus den hier gefundenen Ergebnissen, die zum ersten Male einen Vergleich mit gemessenen Absolutwerten bei Gitterlücken gestatten, hat man zu schließen, daß dieses Verfahren für die Berechnung des elektrischen Widerstands größenordnungsmäßig richtige Resultate liefert.

#### 4. Fehlstellenenergie und Bindungsenergie in Nickel

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, kann man zur Zeit nicht hoffen, die Bildungsenergie  $U_0$  einer Gitterlücke in Nickel theoretisch zu berechnen. Dagegen ist es, wie wir zeigen werden, möglich, aus dem Meßwert\*  $U_0 = 1,6 \text{ eV}$  etwas über den Charakter der Bindungskräfte

\* Dieser Wert in [5] und [13] wurde auf Grund der Annahme  $q = 1$  ermittelt. Bei genaueren Betrachtungen muß er mit  $q$  multipliziert werden.

in Nickel zu erschließen. Das Auffallendste hinsichtlich der Bindungsenergie der Übergangsmetalle ist, daß diese beträchtlich größer als die Bindungsenergie der im periodischen System benachbarten Edelmetalle ist. Man wird diese Zunahme der Kohäsionsenergie mit der Tatsache in Verbindung zu bringen haben, daß die Übergangsmetalle unaufgefüllte  $d$ -Schalen besitzen. Da schon bei Cu die VAN DER WAALSSchen Kräfte nur einen für unsere Zwecke vernachlässigbar geringen Beitrag zur Bindungsenergie geben, kann man sie bei Ni, das ja einen weniger polarisierbaren  $3d$ -Rumpf als Cu besitzt, wohl auch vernachlässigen. Es bleiben dann nur noch zwei mit den  $d$ -Elektronen zusammenhängende Beiträge zur Kohäsion zu betrachten, nämlich die elektrostatische Wechselwirkung der  $d$ - und  $s$ -Elektronen am gleichen Atom, die im Kristall anders als im freien Atom sein kann, und die Wechselwirkung zwischen den  $d$ -Elektronen benachbarter Atome. Der erstgenannte Anteil zur Bindungsenergie spielt sicher bei den Edelmetallen eine wesentliche Rolle\*. Der zweite Anteil, der bei den Edelmetallen wegen der abgeschlossenen  $d$ -Schalen keinen positiven Beitrag zur Kohäsionsenergie zu geben vermag, wurde bei den Übergangsmetallen von ZENER [19] und GANZHORN [8] betrachtet. Er wird in Analogie zu den Verhältnissen bei der Molekülbindung meist als homöopolare Bindung der  $d$ -Elektronen beschrieben. Bei Metallen wie Chrom, Molybdän und Wolfram, die halbgefüllte  $d$ -Schalen aufweisen, ist diese Betrachtungsweise sehr naheliegend. Wie die folgenden Überlegungen zeigen werden, ist sie jedoch auch bei Metallen wie Nickel mit fast ganz aufgefüllter  $d$ -Schale zutreffend, wie schon früher [17] betont worden war.

Der Grundgedanke dieser Überlegungen ist es, daß manche Anteile zur Kohäsion der Metalle auch in der Bildungsenergie von Gitterlücken auftreten, andere dagegen nicht. Zur ersten Gruppe gehören alle diejenigen, die zwischen nächsten (oder übernächsten) Nachbarn wirken, da ja bei der Bildung einer SCHOTTKY-Fehlstelle die Gesamtzahl der Atome pro Kristall gleichbleibt, die Zahl der Bindungen zwischen nächsten Nachbarn jedoch vermindert wird (beim flächenzentriert-kubischen Gitter z.B. insgesamt um 6). Die zweite Gruppe umfaßt alle jenen Anteile, die der Zahl der Atome im Kristall proportional sind. Ein Beispiel hierfür bildet die oben erwähnte  $d-s$ -Wechselwirkung der am gleichen Atom befindlichen Elektronen. Sofern man die weiteren, bei der Bildung von Leerstellen auftretenden Effekte berechnen kann, lassen sich aus der gemessenen Bildungsenergie der SCHOTTKY-Fehlstellen Rückschlüsse auf jene Kohäsionsenergien ziehen, die der ersten Gruppe angehören. Die eben genannten Effekte lassen sich in dem in Ziff. 2 beschriebenen Modell nach FUMI [7] bequem in folgender Weise berücksichtigen:

\* FRIEDEL, J.: Private Mitteilung. Siehe auch die Diskussion in [16].

Bezeichnet  $\zeta$  die FERMI-Energie der  $s$ -Elektronen, so ruft die Expansion des  $s$ -Elektronengases bei der Bildung einer Leerstelle im Kristallinnern einen (negativen) Energiebeitrag

$$U_1 = -\frac{2}{3}\zeta \quad (11)$$

hervor. Die Energie, die zur Abschirmung der durch die Gitterlücke in den Kristall eingeführten negativen Ladung notwendig ist, wird mit den in Ziff. 2 behandelten Rechteckpotential mit  $a k_F = 0,632$ ,  $k_0 a = \infty$  berechnet. Die Beschränkung auf dieses spezielle Potential ist, wie an anderer Stelle [16] gezeigt wird, praktisch ohne Bedeutung. Es ergibt sich ein Energiebeitrag

$$U_2 = 0,326\zeta. \quad (12)$$

Betrachtet man allein  $U_1$  und  $U_2$ , die im Falle von Kupfer die Bildungsenergie der Gitterlücken fast vollständig bestimmen, so ergibt sich für Nickel

$$U_0 = U_1 + U_2 = -0,074\zeta \quad (13)$$

als negativ, und zwar unabhängig davon, welche effektive Masse man den  $4s$ -Elektronen zuschreibt. Der Vergleich mit den Verhältnissen bei Kupfer zeigt, daß man die bei diesem Metall möglichen weiteren Beiträge zu  $U_0$ , nämlich die VAN DER WAALSSche Wechselwirkung zwischen benachbarten Ionen und die Relaxation der Nachbaratome der Leerstelle, bei Nickel praktisch vernachlässigen kann. Sie betragen bei Cu höchstens  $\frac{1}{5}$  eV und sind bei Nickel wahrscheinlich noch kleiner.

Wenn nicht die homöopolare Bindung durch die  $d$ -Elektronen wirksam wäre, erhielte man eine negative Bildungsenergie von Gitterlücken in Nickel. Dies würde bedeuten, daß das Nickelgitter überhaupt nicht stabil wäre. Aus dem Vergleich mit dem gemessenen Wert von  $U_0$  hat man zu schließen, daß auf die homöopolare Bindung durch die  $d$ -Elektronen bei Nickel mindestens 1,6 eV pro Atom entfallen. Da die Bindungsenergie von Nickel nur um rund 0,9 eV größer als diejenige von Kupfer ist, bedeutet dies, daß die  $d-d$ -Bindung zwischen benachbarten Ionenrümpfen eine Verminderung der Bindung zwischen den  $s$ -Elektronen und den Ionenrümpfen beim Übergang von Kupfer zu Nickel überkompensiert. Eine derartige Verminderung ist plausibel, weil ja die Zahl der  $s$ -Elektronen pro Atom von 1,0 bei Cu auf 0,54 bei Ni abnimmt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es zwar (im Gegensatz zu Kupfer) nicht möglich ist, die Bildungsenergie von Gitterlücken in Nickel ohne spezielle Annahmen zu berechnen, daß es jedoch durchaus möglich ist, die gemessene Größenordnung von  $U_0$  als Wirkung der homöopolaren Bindung zwischen den  $d$ -Elektronen benachbarter Atome zu verstehen. Man darf diese Tatsache als weiteren starken Hinweis auf

die entscheidende Bedeutung dieser Bindungsart bei den Übergangsmetallen werten.

Der Verfasser dankt Herrn Professor DEHLINGER für seine fördernde Unterstützung und den Herren Dipl.-Phys. H. STEHLE und cand. phys. H. BROSS für viele wertvolle Diskussionen.

### Literatur

- [1] ABELÈS, F.: C. R. Acad. Sci., Paris **237**, 796 (1953). — [2] ARGYRES, P., u. CH. KITTEL: Acta met. **1**, 241 (1953). — [3] BROOM, T.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **65**, 871 (1952). — BROOM, T., u. C. S. BARRETT: Acta met. **1**, 305 (1953). — [4] CLAREBROUGH, L. M., M. E. HARGREAVES and G. WEST: Phil. Mag. **44**, 913 (1953). — [5] CLAREBROUGH, L. M., M. E. HARGREAVES and G. WEST: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **232**, 252 (1955). — [6] FRIEDEL, J.: Phil. Mag. **43**, 153 (1952). — [7] FUMI, F. G.: Phil. Mag. **46**, 1007 (1955). — [8] GANZHORN, K.: Z. Naturforsch. **8a**, 330 (1953). — [9] JONGENBURGER, P.: Appl. Sci. Res. B **3**, 237 (1953). — [10] MOTT, N. F.: Proc. Phys. Soc. Lond. **47**, 571 (1935). — [11] MOTT, N. F., and H. JONES: The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Oxford 1936. — [12] MOTT, N. F., and H. S. W. MASSEY: The Theory of Atomic Collisions. 2. Aufl., S. 38. Oxford 1949. — [13] NICHOLAS, J. F.: Phil. Mag. **46**, 87 (1955). — [14] PAULING, L.: Phys. Rev. **54**, 899 (1938). — [15] SEEGER, A., u. H. BROSS: Veröffentlichung demnächst. — [16] SEEGER, A., u. H. BROSS: Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen. II. (Demnächst.) — [17] SEEGER, A.: Les Électrons dans les Métaux (Bericht der 10. Solvay-Konferenz für Physik), S. 329. Brüssel: Stoops 1955. — [18] SLATER, J. C.: J. Appl. Phys. **8**, 385 (1937). — [19] ZENER, C.: Phys. Rev. **81**, 440 (1951); **83**, 299 (1951); **85**, 324 (1952).



Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin

# Die Drehwaage von Eötvös bei veränderlicher Gravitationszahl

Von

KURT JUST

(Eingegangen am 9. Februar 1956)

In [5] wurde aus der JORDANSchen Gravitationstheorie [3] in der Formulierung von LUDWIG [6] gefolgert, daß sich ein makroskopischer Probekörper auch ohne elektrische Ladung nicht auf einer geodätischen Linie bewegen muß. Sogar das Prinzip der Gleichheit von schwerer und träger Masse muß nicht mehr gelten, weil die neuen Zusatzglieder der Beschleunigung vom Material des Probekörpers abhängen könnten. Deshalb wird hier das bekannte Experiment von Eötvös [1] diskutiert, um daraus eine obere Schranke für jene Zusätze zu gewinnen.

## 1. Erweiterte Feld- und Bewegungsgleichungen

Die erweiterte Gravitationstheorie von JORDAN [3] beruht nach 5 (1) auf dem *Variationsprinzip*

$$\delta \int \kappa^c (R + s \sigma^{|\nu} \sigma_{|\nu} + \kappa L) \sqrt{-g} d\tilde{x}^4 = 0 \quad \text{mit} \quad \sigma \stackrel{\text{def}}{=} \ln \kappa; \quad (1)$$

dieses läßt sich nach (1) und (2) von LUDWIG [7] auch schreiben:

$$\text{mit} \quad \left. \begin{aligned} \delta \int \kappa^c (\overset{5}{R} - \lambda \sigma^{|\nu} \sigma_{|\nu} + \kappa M) \sqrt{-g} d\tilde{x}^4 &= 0 \\ \overset{5}{R} &= R + \sigma^{|\nu}{}_{||\nu} + \frac{1}{2} (\sigma^{|\nu} \sigma_{|\nu} + \kappa F_{\nu\mu} F^{\nu\mu}). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Hierin ist  $R$  der vierdimensionale Krümmungs-Skalar,  $\overset{5}{R}$  der fünfdimensionale der projektiven Relativitätstheorie [6] und darin  $\kappa = e^\sigma$  die als neue Feldfunktion dienende Gravitationszahl. Alle Indizes laufen von 1 bis 4, den Formelnummern aus [6] ist eine 5 vorangestellt.

Damit (2) gleichbedeutend sei mit (1), muß sich die LAGRANGE-Funktion  $L$  wie folgt aus den Beiträgen des MAXWELL-Feldes  $F_{\nu\mu}$  und der Materie aufbauen:

$$L = \frac{1}{2} F_{\nu\mu} F^{\nu\mu} + M, \quad (3)$$

und für die Konstanten  $s$ ,  $c$ ,  $\lambda$  muß gelten:

$$s + c + \lambda = \frac{1}{2} \quad (4)$$

[zum Beweise forme man das Glied mit  $\sigma^{|\nu}{}_{||\nu}$  durch partielle Integration und Fortlassung des Randintegrals in ein solches mit  $\sigma^{|\nu} \sigma_{|\nu}$  um].

Durch besondere Einfachheit zeichnet sich der grundlegende Ansatz (2) dann aus, wenn die LAGRANGE-Funktion des erweiterten Gravitations-

feldes nur ein Vielfaches von  $\overset{5}{R}$  ist. Für diese Fälle gilt  $\lambda = 0$ , nach (4) also

$$\boxed{s + c = \frac{1}{2}}; \quad (5)$$

in (2)<sup>1</sup> treten dann die *Ableitungen* der Gravitationszahl  $\kappa = e^\sigma$  nicht mehr explizit auf. Zu (5) gehören unter anderem der in [4] vorgeschlagene Fall (F) mit

$$c = 0, \quad s = \frac{1}{2} \quad (6) F$$

und der Ansatz (Q) von LUDWIG [7]:

$$c = -1, \quad s = \frac{3}{2}; \quad (7) Q$$

dagegen wollen wir Fälle wie den JORDANSchen (B) mit  $c = 1$ ,  $s \approx -30$ , die der Einfachheitsforderung (5) widersprechen, künftig nicht mehr beachten.

Die aus (1) oder (2) folgenden *Feldgleichungen* sind bei 5(3) bis 5(6) erklärt; aus ihnen folgt 5(12):

$$T_{\alpha||\nu}^\nu + (1 + c) \sigma_{|\nu} T_\alpha^\nu + \frac{1}{2} \sigma_{|\alpha} b = 0, \quad (8)$$

wobei  $T_\alpha^\nu$  der Energietensor der Materie und des MAXWELL-Feldes ist und  $b$  eine neuartige, *skalare Materiefunktion*. Für einen „makroskopischen Probekörper“ mit dem Energietensor

$$T_\alpha^\beta = \varepsilon v_\alpha v^\beta \quad (9)$$

[und ohne elektrische Ladung] erhielten wir aus (8) die „erweiterte“ Bewegungsgleichung 5(54):

$$\boxed{\dot{v}^\alpha + T_{\nu\mu}^\alpha v^\nu v^\mu + \frac{1}{2} \gamma (\sigma^{|\alpha} + \dot{\sigma} v^\alpha) = 0} \quad (10)$$

mit

$$\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{(b)}{(\varepsilon)}, \quad v^\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dx^\alpha}{d\tau}, \quad \dot{w} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dw}{d\tau} = w_{|\nu} v^\nu. \quad (11)$$

Hierbei sind  $(\varepsilon)$  und  $(b)$  mit der Gewichtsfunktion  $\kappa^{1+c}$  gebildete Integrale der Massendichte  $\varepsilon$  und des neuartigen  $b$  über das Ruhvolumen des Körperchens:

$$8\pi(\varepsilon) \stackrel{\text{def}}{=} \int (\kappa/\kappa_\infty)^c \kappa \varepsilon \sqrt{-g} d\mathfrak{X} \quad \text{mit} \quad \kappa_\infty = \text{const}; \quad (12)$$

und  $\tau$  ist die „Eigenzeit“ der von ihm durchlaufenen „Weltröhre“:

$$d\tau \stackrel{\text{def}}{=} i ds \quad \text{mit} \quad ds^2 \stackrel{\text{def}}{=} g_{\nu\mu} dx^\nu dx^\mu. \quad (13)$$

Die Beziehung (10) gilt weder für ein atomares Teilchen noch für einen zu großen, die „Potentiale“  $g_{\nu\mu}$ ,  $\sigma$  und „Feldstärken“  $T_{\nu\mu}^\alpha$ ,  $\sigma^{|\alpha}$  zu sehr beeinflussenden Körper, wohl aber für einen Planeten im Felde der Sonne und Laboratoriumsgegenstände im Schwerfeld der Erde.

## 2. Das HECKMANNSche Zentralfeld

Das von Sonne oder Erde erzeugte statisch-kugelsymmetrische *Vakuumfeld* können wir gemäß 5(23) bis 5(25) beschreiben durch die nach HECKMANN [2] abgeleitete Metrik

$$ds^2 = e^{\lambda(r)} dr^2 + r^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta d\varphi^2) - e^{\nu(r)} dt^2 \quad (14)$$

und

$$\sigma'(r) = \beta\nu'(r) \quad \text{mit} \quad \lambda \approx -\nu \approx 2m r^{-1}. \quad (15)$$

Von den *Potentialen*  $g_{\nu\mu}$  und  $\sigma$  werden wir nur die angegebene NEWTONsche Näherung brauchen; die *Konstanten*  $m$  und  $\beta$  aber sind nach 5(38) recht umständliche Kombinationen der Integrale von  $\kappa^{1+c}\varepsilon$  und  $\kappa^{1+c}b$  über den felderzeugenden Zentralkörper:

$$m = \frac{2(s+2c^2)-c\Gamma}{2s+3c^2}(\varepsilon) \quad \text{und} \quad \beta = \frac{\Gamma-c}{2(s+2c^2)-c\Gamma}. \quad (16)$$

Hierbei muß natürlich  $2s+3c^2 \neq 0$  sein; und  $\Gamma$  hat dieselbe Bedeutung für den *Zentralkörper* wie (11)<sup>I</sup> für den Probekörper:

$$(b) = \Gamma(\varepsilon). \quad (17)$$

Die aus (10) bis (15) folgende *Periheldrehung* der Planeten wurde bei 5(72) angegeben; die zur Übereinstimmung mit der Erfahrung nötige Bedingung 5(74) lautet damit:

$$\left| \frac{c-\gamma}{1+\gamma\beta} \beta \right| < 0,015, \quad (18)$$

wobei sich  $\gamma$  und das in  $\beta$  enthaltene  $\Gamma$  auf Merkur und Sonne beziehen. Die neue Periheldrehung stimmt mit der EINSTEINSchen streng überein für  $(c-\gamma)\beta = 0$ , wenn also für die Sonne, den Planeten oder für beide gilt:

$$(b) = c(\varepsilon). \quad (19)$$

Ist (19) für den Zentralkörper erfüllt, in (17) also  $\Gamma = c$ , so vereinfacht sich (16) zu

$$m = (\varepsilon) \quad \text{und} \quad \beta = 0; \quad (20)$$

und hiermit geht die HECKMANNSche Metrik (14) streng in die bekannte SCHWARZSCHILDsche über.

Weiterhin könnte man vermuten, daß die Beziehung (19) nicht erst der Integration (12) zu verdanken ist, sondern *überall*  $b = c\varepsilon$  gilt, und daß dies nur der Sonderfall einer allgemeinen Beziehung zwischen  $b$  und dem Energietensor (9) ist:

$$b + cT = 0 \quad \text{mit} \quad T \stackrel{\text{def}}{=} T_{\nu}^{\nu}. \quad (21)$$

In diesem Falle sind nach 5(84) sogar *sämtliche statischen Lösungen* der erweiterten Gravitationstheorie *identisch mit denen der EINSTEINSchen*

Feldgleichung:

$$R_{\beta}^{\alpha} + \kappa (T_{\beta}^{\alpha} - \frac{1}{2} T \delta_{\beta}^{\alpha}) = 0 \quad \text{mit} \quad \kappa \equiv \text{const.} \quad (22)$$

Das neuartige *Zusatzglied* der Bewegungsgleichung (10) hätte dann nur in stark *zeitveränderlichen* Schwerfeldern eine Bedeutung und ließe sich daher wohl nie experimentell nachweisen. Im folgenden wollen wir jedoch annehmen, daß die *strenge* Beziehung (21) *nicht erfüllt* ist, also auch die *statischen* Gravitationsfelder ein wenig [höchstens in den durch (18) gezogenen Grenzen] von den EINSTEINSchen abweichen.

### 3. Die Lotrichtung auf der rotierenden Erde

Hier soll untersucht werden, welchen Einfluß es auf das bekannte Experiment von Eötvös [1] haben könnte, daß (10) von der Gleichung einer geodätischen Linie durch *Zusatzglieder* unterschieden ist, die sogar einen *Materialfaktor*  $\gamma$  enthalten. Dazu betrachten wir einen *Probestkörper*, der auf der Erdoberfläche ruht, also innerhalb der Metrik (14) mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit  $\dot{\varphi} = \omega$  der Erde, jedoch bei konstantem  $r$  und  $\vartheta$  umläuft:

$$v^r = v^{\vartheta} = 0, \quad v^{\varphi} = \omega, \quad v^t = 1 \quad (23)$$

mit

$$\omega = 2,42 \cdot (10^{15} \text{ cm})^{-1}, \quad r = 6,37 \cdot 10^8 \text{ cm} \quad (24)$$

(dabei ist wie üblich  $1 \text{ sec} = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}$  gesetzt). In (23) durften wir die *Eigenzeit*  $\tau$  durch die Zeitkoordinate  $t$  annähern, weil die relativen Fehler im Endergebnis von der Ordnung  $\nu$  und  $(r\omega)^2$  wären, nach (15), (16), (12) und (24) aber gilt:

$$\lambda \approx -\nu \approx \frac{1}{3} \kappa \varepsilon r^2 \approx 1,5 \cdot 10^{-9}, \quad (r\omega)^2 \approx 2,4 \cdot 10^{-12} \quad (25)$$

(abgeschätzt mit  $\kappa \approx 2 \cdot 10^{-27} \text{ cm gr}^{-1}$  und  $\varepsilon =$  mittlere Dichte der Erde  $\approx 5,5 \text{ gr cm}^{-3}$ ).

Mit (23) lauten die zwei wichtigsten Komponenten der Bewegungsgleichung (10):

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} \dot{v}^r + \Gamma_{\varphi\varphi}^r \omega^2 + \Gamma_{tt}^r + \frac{1}{2} \gamma \sigma^{tr} &= 0 \\ \dot{v}^{\vartheta} + \Gamma_{\varphi\varphi}^{\vartheta} \omega^2 + \Gamma_{tt}^{\vartheta} &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

nach (14) mit (15) ist dabei

$$\sigma^{tr} = \beta e^{-\lambda} v^r \quad \text{mit} \quad v^r = 2m r^{-2};$$

$$\Gamma_{\varphi\varphi}^r = -e^{-\lambda} r \sin^2 \vartheta, \quad \Gamma_{tt}^r = \frac{1}{2} v^r e^{\nu-\lambda}, \quad \Gamma_{\varphi\varphi}^{\vartheta} = -\sin \vartheta \cos \vartheta, \quad \Gamma_{tt}^{\vartheta} = 0.$$

Wegen (25)<sup>I</sup> dürfen wir hierin  $\lambda$  und  $\nu$  vernachlässigen, aus (26) wird somit

$$\dot{v}^r = \omega^2 r \sin^2 \vartheta - (1 + \gamma \beta) m r^{-2} \quad (27)$$

und

$$\dot{v}^{\vartheta} = \omega^2 \sin \vartheta \cos \vartheta. \quad (28)$$

Darin sind  $\omega^2 r \sin^2 \vartheta$  und  $r \dot{\vartheta}$  die bekannten Komponenten der „Zentrifugalkraft“, die vom Zusatzglied mit  $\gamma$  unbeeinflusst bleibt; die eigentliche *Schwerkraft* aber ist mit dem Faktor  $(1 + \gamma\beta)$  versehen, worin  $\beta$  nach (16) ein „Materialfaktor“ der ganzen Erde und  $\gamma$  ein solcher des Versuchskörpers ist.

Bei Vernachlässigung von  $\gamma\beta r \omega^2$  läßt sich (27) durch den Gesamtbetrag  $g$  der Zentralbeschleunigung ausdrücken:

$$\dot{\vartheta} r = - \frac{1 + \gamma\beta}{1 + \gamma_0\beta} g \quad \text{mit} \quad g \approx (1 + \gamma_0\beta) m r^{-2} - \omega^2 r \sin^2 \vartheta, \quad (29)$$

wobei  $\gamma_0$  der Wert von (11)<sup>1</sup> für eine „Normalsubstanz“ sein soll. Der sehr kleine Winkel  $\alpha$ , den die gesamte Beschleunigung mit ihrer Radialkomponente (29) bildet, beträgt wegen (28):

$$\alpha = \frac{r \dot{\vartheta}}{|\dot{\vartheta} r|} = \frac{r \omega^2}{g} \frac{1 + \gamma_0\beta}{1 + \gamma\beta} \sin \vartheta \cos \vartheta = A \frac{1 + \gamma_0\beta}{1 + \gamma\beta} \sin (2\varphi) \quad (30)$$

mit

$$A \stackrel{\text{def}}{=} \frac{r \omega^2}{2g} \approx 1,7 \cdot 10^{-3}. \quad (31)$$

Hierin haben wir die Poldistanz  $\vartheta$  durch die geographische Breite  $\varphi = \frac{1}{2} \pi - \vartheta$  ausgedrückt und (24) sowie  $g = 981 \text{ cm sec}^{-2} \approx 1,1 \cdot (10^{18} \text{ cm})^{-1}$  benutzt. Nicht beachtet haben wir bisher die *Abplattung* der Erde, durch diese und durch lokale Dichteunterschiede könnte (30) um etwa 1% unsicher sein; eine Absolutbestimmung der *Lotabweichung*  $\alpha$  ist aber praktisch doch unmöglich.

Beobachtbar und von kleinen gemeinsamen Abweichungen unabhängig wäre hingegen der *Unterschied der Lotrichtungen* zweier Körper mit verschiedenem  $\gamma$ , am gleichen Orte würde dieser nach (30) betragen:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = (\gamma_2 - \gamma_1) \frac{(1 + \gamma_0\beta)\beta}{(1 + \gamma_1\beta)(1 + \gamma_2\beta)} A \sin (2\varphi). \quad (32)$$

Dieser Effekt erreicht seinen maximalen Betrag bei  $\varphi = \pm 45^\circ$  geographischer Breite, und tatsächlich führte Eötvös [I] seine Versuche bei  $\varphi \approx 47^\circ$ , also  $\sin (2\varphi) \approx 1$  aus; nehmen wir ferner  $|\gamma\beta| \ll 1$  an, so lautet dort (32) mit (31):

$$\alpha_1 - \alpha_2 \approx 1,7 \cdot 10^{-3} (\gamma_2 - \gamma_1) \beta. \quad (33)$$

#### 4. Vergleich mit den Experimenten von Eötvös

Die grundsätzliche Wirkungsweise der *Drehwaage* ist in vielen Lehrbüchern erklärt, am besten aber in dem Originalbericht [I] von Eötvös und Mitarbeitern. Dort ist auch beschrieben, wie sich die Einflüsse einer ortsveränderlichen Lotrichtung und einer zeitveränderlichen Richtkraft der Aufhängung beseitigen lassen.



Hier soll nur erklärt werden, wie die *Richtung der Ablenkung* vom Material der Probekörper abhängt. Die Erde dreht sich im mathematisch positiven Sinne bezüglich der Nordrichtung  $\vartheta = 0$ , daher ist  $\alpha$  nach (30) positiv für Abweichungen des Lotes nach Süden, nach (32) also  $\alpha_1 > \alpha_2$ , wenn der Körper mit  $\gamma_1$  stärker nach Süden weist als der mit  $\gamma_2$ . Der bei  $\gamma_2 - \gamma_1$  stehende Faktor  $\sin(2\varphi)$  aber ist auf der Südhalbkugel negativ, daher gilt allgemein:

$$(\gamma_p - \gamma_a) \beta > 0, \quad (34)$$

falls der Körper mit  $\gamma_a$  mehr dem Äquator zustrebt als der mit  $\gamma_p$ . Die Lotabweichung (30) und deren Richtungssinn lassen sich gut veranschaulichen durch die Skizze eines Meridianschnittes der Erde, wie sie als Fig. 1 in [8] zu finden ist.

Bei den Versuchen von Eötvös [1] wurden Magnesium, Holz, Kupfer, Wasser, Kupfersulfat, Asbest und Talg verglichen mit Platin. Der gemessene Unterschied der Lotrichtungen war jedesmal kleiner als  $1,8 \cdot 10^{-6}$  Winkelsekunden:

$$|\alpha_1 - \alpha_2| \leq \pi (180 \cdot 60^2)^{-1} \cdot 1,8 \cdot 10^{-6} \approx 0,87 \cdot 10^{-11};$$

hiermit\* liefert (33):

$$\boxed{|\gamma_2 - \gamma_1| \beta < \frac{1}{2} \cdot 10^{-8}}. \quad (35)$$

Die Bedingung (35) von Eötvös liefert leider *keine Aussage* über den Absolutwert von  $\gamma\beta$ ; denn bei genügend kleinem  $\beta$  wären trotz (35) sehr verschiedene Werte von  $\gamma$  möglich, und andererseits könnten  $\gamma$  und  $\beta$  beliebig groß sein, wenn nur  $\gamma$  vom Material unabhängig wäre. Hieran kann sich auch durch Heranziehung anderer Experimente nichts ändern; denn in beiden Fällen dürfen wir annehmen, daß ebenso wie  $m$  und  $\beta$  auch die Größe

$$\tilde{m} \stackrel{\text{def}}{=} (1 + \gamma\beta) m \quad (36)$$

nur vom felderzeugenden Körper, *nicht vom Probekörper abhängt*. Dies gilt entweder deshalb, weil entweder  $\gamma$  einen universellen, wenn auch beliebig großen Wert  $\Gamma$  hat, oder weil  $\gamma\beta$  völlig gegen Eins zu vernachlässigen ist. Im letzteren Falle, nämlich bei  $|\gamma\beta| < 10^{-8}$ , *bleibt innerhalb der Fehlergrenzen* von Eötvös [1] *alles wie in der ursprünglichen Theorie von EINSTEIN*.

*Andernfalls* ist weder  $m$  noch  $\tilde{m}$  in der üblichen Weise mit der Dichte  $\varepsilon$  des Zentralkörpers verknüpft, vielmehr liefern (36) und (16) allgemein:

$$(2s + 3c^2) \tilde{m} = [2(s + 2c^2) + (\Gamma - 2c)\Gamma](\varepsilon); \quad (37)$$

weil aber *jetzt*  $\Gamma$  ebenso wie  $s$  und  $c$  eine *universelle Konstante* sein muß, gilt beim *Vergleich* mehrerer Körper einfach

$$\tilde{m}_1 : \tilde{m}_2 : \dots = (\varepsilon)_1 : (\varepsilon)_2 : \dots \quad (38)$$

\* Das entsprechende  $\kappa$  in [1], S. 15 unten, ist versehentlich als 10 mal so groß, in [8] jedoch richtig angegeben.

### 5. Die experimentelle Bestimmung der Gravitationszahl

Betrachten wir nun den bekannten Versuch von CAVENDISH, der zur Bestimmung der Gravitationszahl  $\kappa$  nötig ist. Hier werden die drei Kräfte miteinander verglichen, die zwischen der ganzen Erde, einem kleinen Probekörper und einer großen Masse wirken, um die Masse der Erde durch die eines *Einheitskörpers* (Urkilogramm) auszudrücken. Gemäß (29) handelt es sich dabei stets um einen Vergleich von  $\tilde{m} = (1 + \gamma\beta) m$ , nicht etwa von  $m$  oder  $(\varepsilon)$ ; wegen (38) können wir aber statt dessen sagen, daß wir das  $(\varepsilon)$  der ganzen Erde mit der Gramm-Masse vergleichen. Definieren wir hierbei *das Gramm als Maß für*

$$E \stackrel{\text{def}}{=} \int (\kappa/\kappa_\infty)^{1+c} \varepsilon \sqrt{-g} d\tilde{x}, \quad (39)$$

so ergibt sich wegen (12):

$$8\pi(\varepsilon) = \kappa_\infty \cdot E_0 \quad \text{mit} \quad E_0 \approx 6 \cdot 10^{27} \text{ gr}, \quad (40)$$

wobei  $E_0$  die bekannte, mit  $\kappa \equiv \text{const}$  berechnete Masse der Erde ist.

Andererseits können wir die *Masse der Erde* mit Hilfe des 3. KEPLERschen Gesetzes durch die Entfernung  $a$  und die Umlaufszeit  $T$  des Mondes ausdrücken. Verzichten wir hierbei, um das Wesentlichste zu erkennen, auf alle Feinheiten wie die Störungen von der Sonne und die Mitbewegung der Erde, so erhalten wir gemäß 5 (71) die Konstante

$$\tilde{m} = (1 + \gamma\beta) m = 4\pi^2 a^3 T^{-2} \approx 0,44 \text{ cm} \quad (41)$$

(in Lichteinheiten, also mit  $1 \text{ sec} = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}$ ). Beachten wir nun die theoretische Beziehung (37), dann ergibt sich aus (40) und (41):

$$\kappa_\infty = z \cdot \frac{8\pi\tilde{m}}{E_0} \approx z \cdot 1,86 \cdot 10^{-27} \text{ cm gr}^{-1} \quad \text{mit} \quad z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2s + 3c^2}{2(s + 2c^2) + (\Gamma - 2c)\Gamma}; \quad (42)$$

neben dem üblichen Wert für die EINSTEINSche Gravitationszahl tritt also hier noch ein von  $s$ ,  $c$ ,  $\Gamma$  abhängiger Faktor  $z$  auf. Dies ist der im Sinne von [5] korrigierte und *in seiner Definition präzisierte Ausdruck* dessen, was in [4] S. 529 als „Renormierung der Gravitationszahl“ bezeichnet wurde.

### 6. Zusammenfassung

In der erweiterten Gravitationstheorie von JORDAN [3] ist die Materie nicht nur durch den *Energietensor*  $T_\beta^\alpha$ , sondern nach LUDWIG [6] auch durch eine *skalare Funktion*  $b$  gekennzeichnet. Für einen makroskopischen, elektrisch neutralen Probekörper in einem Felde mit veränderlicher Gravitationszahl  $\kappa = e^\sigma$  bewirkt dies eine *Abweichung von der geodätischen Bewegung*. Von den Zusatzkräften in (10) wirkt die eine in Richtung der Vierergeschwindigkeit  $v^\alpha$ , die andere in Richtung des Gradienten von  $\sigma = \ln \kappa$ , beide sind proportional dem Verhältnis  $\gamma$

zwischen den mit  $\kappa^{1+c}$  gewogenen Mittelwerten des neuartigen  $b$  und der Dichte  $\varepsilon$  im Probekörper.

Das radiale Zusatzglied zur irdischen Schwerkraft liefert demnach einen *Unterschied zwischen schwerer und träger Masse*, der sich in einer Materialabhängigkeit der Lotrichtung äußern könnte. Eine solche hat Eötvös [1] trotz sorgfältigster Versuche nicht gefunden; hieraus konnten wir folgern, welche Unterschiede in  $\gamma$  die von Eötvös untersuchten Stoffe haben dürften.

Zu der Frage, wie sich das in 5(6) formal definierte  $b$  theoretisch bestimmen ließe, gibt es leider noch *keinerlei begründete Aussagen*; und nach dem Obigen liefert auch die Erfahrung nur gewisse Einschränkungen, aber noch keine engere Festlegung des Verhaltens von  $b$ . Auch über die Wahl der Feldgleichungen konnte nichts Endgültiges entschieden werden; denn die aus der Periheldrehung und den Versuchen von Eötvös [1] folgenden Bedingungen (18) und (35) gestatten nur, die Parameter  $s$  und  $c$  mit gewissen Integralen über das ebenso ungeklärte  $b$  zu verknüpfen, und auch dies *nur in Form von Ungleichungen*.

Alle über (18) und (35) hinausgehenden Aussagen über  $s$ ,  $c$  und  $b$  sind nur bei Annahme passender *Zusatzhypthesen* möglich. Diese lassen sich daher in der erweiterten Gravitationstheorie [3] auf keinen Fall entbehren, besonders nicht für die eigentliche Kosmologie, in der es auf nichtstatische Lösungen der erweiterten Feldgleichungen ankommt.

Von den Zusatzhypthesen lassen sich (5) und (21) durch recht plausible *Einfachheitsforderungen* begründen, neben diesen zwei Beziehungen zwischen  $s$ ,  $c$  und  $b$  fehlt jedoch zu deren endgültiger Festlegung noch eine dritte, etwa (6) oder (7). *Zwischen diesen oder anderen Hypothesen*, die über (5) und (21) und somit erst recht über (18) und (35) hinausgehen, wird allerdings *durch makroskopische Betrachtungen nie klar zu entscheiden* sein. Die Ansätze von LUDWIG [6] S. 71–93 zu einer Theorie der Materiefelder mit veränderlicher Gravitationszahl  $\kappa$  sind aber bisher nicht weiter verfolgt worden.

Herrn Professor LUDWIG danke ich für sein großes Interesse an dieser Arbeit, deren Ausführung mir die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte.

### Literatur

- [1] EÖTVÖS, R. V., D. PEKÁR u. E. FEKETE: Ann. Phys. **68**, 11 (1922). — [2] HECKMANN, O., P. JORDAN u. W. FRICKE: Z. Astrophys. **28**, 113 (1951). — [3] JORDAN, P.: Schwerkraft und Weltall. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1952/55. — [4] JUST, K.: Z. Physik **140**, 485, 524 (1955). — [5] JUST, K.: Z. Physik **144**, 411 (1956). — [6] LUDWIG, G.: Fortschritte der projektiven Relativitätstheorie. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1951. — [7] LUDWIG, G., u. K. JUST: Z. Physik **143**, 472 (1955). — [8] PEKÁR, D.: Naturwiss. **7**, 327 (1919).

## Autorenverzeichnis des 144. Bandes

- AMREHN, H., Energieverteilung im Spektrum der Röntgen-Bremsstrahlung dünner Antikathoden in Abhängigkeit von der Ordnungszahl. II. S. 529.
- ANKEL, TH., Untersuchungen über die Ausbreitung von Signalen in dispergierenden Medien am akustischen Modell. S. 120.
- ARTMANN, K., Spinvalenz und reales Molekül. S. 549.
- BAKKE, F., und B. STRECH, Zur Streuung von Teilchen mit dem Spin  $\frac{1}{2}$ . II. Teil: Die Streumatrix als Funktion der Streuphasen. S. 219.
- BÖTTGER, O., Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit von Elektronen an Metallen und Halbleitern. S. 269.
- BOPP, F., Eine Art Phasenraum-Darstellung der Quantenmechanik. S. 13.
- BRANDMÜLLER, J., und E. SCHMID, Zum RAMAN-Spektrum von Naphthalin. S. 428.
- BRENIG, W., Kollektive und individuelle Freiheitsgrade beim Helium II. S. 488.
- BUSZ-PEUCKERT, G., und W. FINKELNBURG, Zum Anodenmechanismus des thermischen Argonbogens. S. 244.
- CLAUSNITZER, G., R. FLEISCHMANN und H. SCHOPPER, Erzeugung eines Wasserstoffatomstrahles mit gleichgerichteten Kernspins. S. 336.
- DÄNZER, H., Modellbetrachtungen zur Kernresonanz. S. 226.
- , und W. KOLLMANN, Über die Strömungsverhältnisse an der Lippenöffnung von Orgelpfeifen. S. 237.
- DIETRICH, P., Eine Methode zur Messung der Einfangszeit von Neutronen einer Po—Be-Quelle in wasserstoffhaltigen Substanzen. S. 108.
- DRESEL, H. s. SOMMERMEYER, K. S. 388.
- DUHME, R., Über die Anwendung der Wechsellichtmethode in der Kernphysik. S. 132.
- ENGLER, H. D., Messung des  $f$ -Wertes der Pb I-Resonanzlinie  $\lambda = 2833 \text{ \AA}$ . S. 343.
- FINKELNBURG, W. s. BUSZ-PEUCKERT, G. S. 244.
- FLEISCHMANN, R. s. CLAUSNITZER, G., and H. SCHOPPER. S. 336.
- FROMMHOLD, L., Zur Statistik der Elektronenlawinen im ebenen Feld. S. 396.
- GAUR, H. C. s. KHOSLA, B. D., und N. A. RAMAIAH. S. 572.
- GENZEL, L., und M. KLIER, Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge. III. Dispersionsmessungen am LIF. S. 25.
- Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge. IV. Vakuum-spektrometer.  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{NH}_3$ -Rotationsspektren. S. 311.
- HAASE, G., und G. SCHNEIDER, Untersuchungen an Thermoelementen aus dem System Iridium—Rhenium. S. 256.
- HAKEN, H., und W. SCHOTTKY, Allgemeine optische Auswahlregeln in periodischen Kristallgittern. S. 91.
- HEBER, G., Zur Theorie der Elementarteilchen. III. Quantenfeldtheorie für ausgedehnte Nukleonen. S. 39.
- HEINZE, D., Die Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens von Cu, Ag, Au, Al und Ni. S. 455.
- HEISENBERG, W., Erweiterungen des HILBERT-Raums in der Quantentheorie der Wellenfelder. S. 1.
- HENNIG, M., Über die Dicke und die Dispersion der Brechzahl dünner Aluminiumoxydschichten. S. 296.
- HITTMAIR, O., Schalenmodellkoppelung und Polarisation von STRIPPING-Protonen. S. 449.
- HÖNL, H., und A.-W. MAUE, Über das Gravitationsfeld rotierender Massen. S. 152.
- JENSEN, J. HANS D. s. MOELLERING, W. S. 252.

- JENTSCHKE, W. s. JUVELAND, A. C. S. 521.
- JUST, K., Erweiterte Gravitationstheorie und Periheldrehung. Berichtigung und Ergänzungen zu Z. Physik **140**, 524 (1955). S. 411.
- Die Drehwaage von Eötvös bei veränderlicher Gravitationszahl. S. 648.
- JUVELAND, A. C., and W. JENTSCHKE, The Polarization of 5.3 Mev Protons Elastically Scattered from Helium. S. 521.
- KHOSLA, B. D., H. C. GAUR and N. A. RAMAIAH, Surface Dependence of JOSHI effect in Water Vapour under Low Frequency Electric Discharge. S. 572.
- KLIER, M. s. GENZEL, L. S. 25.
- KOLLMANN, W. s. DÄNZER, H. S. 237.
- KOPFERMANN, H., A. STEUDEL and J. O. TRIER, Über Feinstruktur und Hyperfeinstruktur im Rb II-Spektrum und das Kernquadrupolmoment von Rb<sup>87</sup>. S. 9.
- KREBS, K., H. NELKOWSKI und R. WINKLER, Der Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und optischen Größen bei Silberaufdampfschichten. S. 509.
- KRETZSCHMAR, M., Vereinfachte Berechnung von STRIPPING-Prozessen. S. 168.
- LADAGE, A., Elektroneninterferenzen an elektrolytisch polierten Oberflächen nach Kathodenzerstäubung. S. 354.
- LOHMANN, W., Die Masse der Galaxis. S. 66.
- MAECKER, H., und TH. PETERS, Einheitliche Dynamik und Thermodynamik des thermischen Plasmas. S. 586.
- MAUE, A.-W. s. HÖNL, H. S. 152.
- MEISTER, G. s. WEIZEL, W. S. 177.
- MENZEL, E. s. MENZEL-KOPP, CHR. S. 538.
- MENZEL-KOPP, CHR., und E. MENZEL, Zum Temperatureinfluß auf die Elektronenbeugung in Reflexion und Durchstrahlung. S. 538.
- MOELLERING, W., und J. HANS D. JENSEN, Über die Winkelkorrelationen bei Röntgen- und optischen Kaskaden. S. 252.
- MÖNCH, G. C., Über die Änderung der Voltaspannung mit der Temperatur. S. 263.
- MÜNSTER, A., Zur Theorie der EINSTEIN-Kondensation. S. 197.
- , und K. SAGEL, Über einige elektrische Eigenschaften von Titanitrid und Titancarbid. S. 139.
- MÜSER, H. A., Thermospannungsmessungen an belichtetem Bleisulfid. S. 56.
- NELKOWSKI, H. s. KREBS, K., und R. WINKLER. S. 509.
- NEUROTH, N., Über die Bestimmung der optischen Konstanten  $n$ ,  $\kappa$  aus Reflexionsmessungen. S. 85.
- PETERS, TH., Über den Zusammenhang des STEENBECKSchen Minimumprinzips mit dem thermodynamischen Prinzip der minimalen Entropieerzeugung. S. 612.
- s. MAECKER, H. S. 586.
- PFIRSCH, D., Verallgemeinerung eines Theorems von BLOCH. S. 80.
- PRINGSHEIM, P., Über das unterschiedliche Verhalten von F-Zentren in Kristallen von natürlichem Steinsalz und von synthetischem NaCl. S. 31.
- RAMAIAH, N. A. s. KHOSLA, B. D., and H. C. GAUR. S. 572.
- ROOS, O. v., Ein neues Verfahren zur Beseitigung der Selbstenergiedivergenzen in der Quantenelektrodynamik. S. 323.
- SAGEL, K. s. MÜNSTER, A. S. 139.
- SCHERRER, W., Zur linearen Feldtheorie. IV. (Statische Felder.) S. 373.
- SCHMID, E. s. BRANDMÜLLER, J. S. 428.
- SCHNEIDER, G. s. HAASE, G. S. 256.
- SCHOPPER, H., Kernresonanzstreuung von  $\gamma$ -Strahlen an V<sup>51</sup>. S. 476.
- s. CLAUSNITZER, G., und R. FLEISCHMANN. S. 336.
- SCHOTTKY, W. s. HAKEN, H. S. 91.
- SCHULZ-DU BOIS, E., Zur dielektrischen Dispersion polarer Flüssigkeiten. S. 76.
- SEEGER, A., Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen. I. Gitterfehlstellen in Nickel, Kobalt und ihren Legierungen. S. 637.



- SOMMERMEYER, K., und H. DRESEL, Die spezifische primäre Ionisation in Gasen durch Elektronen mittlerer Energie. II. S. 388.
- STECH, B., Zur Streuung von Teilchen mit dem Spin  $\frac{1}{2}$ . I. Teil: Relativistische Behandlung der Streuung. S. 214.
- s. BAKKE, F. S. 219.
- STEUDEL, A. s. KOPFERMANN, H., und J. O. TRIER. S. 9.
- SWARUP, P., Absorption and Dispersion of Microwaves in Methyl Bromide. S. 632.
- TRIER, J. O. s. KOPFERMANN, H., und A. STEUDEL. S. 9.
- WEIZEL, W., und G. MEISTER, Bestimmung spektraler Strukturen durch Messung des Interferenzkontrastes. S. 177.
- WINKLER, R. s. KREBS, K., und H. NELKOWSKI. S. 509.
-

chem 5/9/36

# ZEITSCHRIFT FÜR P H Y S I K

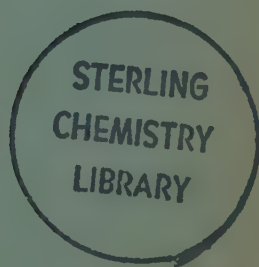
HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

144. BAND 1.—3. HEFT

MIT 120 FIGUREN IM TEXT UND EINEM DOPPEL-PORTRÄT  
(ABGESCHLOSSEN AM 17. JANUAR 1956)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG  
1956

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „*Zeitschrift für Physik*“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;*

*Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

### Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 279 01

Inhalt	Seite
HEISENBERG, W., Erweiterungen des HILBERT-Raums in der Quantentheorie der Wellenfelder. (Eingegangen am 3. Oktober 1955) . . . . .	1
KOPFERMANN, H., A. STEUDEL und J. O. TRIER, Über Feinstruktur und Hyperfeinstruktur im Rb II-Spektrum und das Kernquadrupolmoment von Rb <sup>87</sup> . Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 16. September 1955) . . . . .	9
BOPP, F., Eine Art Phasenraum-Darstellung der Quantenmechanik. (Eingegangen am 26. Juli 1955) . . . . .	13
GENZEL, L., und M. KLIER, Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge. III. Dispersionsmessungen am LiF. Mit 4 Figuren im Text: (Eingegangen am 8. September 1955) . . . . .	25
PRINGSHEIM, P., Über das unterschiedliche Verhalten von F-Zentren in Kristallen von natürlichem Steinsalz und von synthetischem NaCl. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. September 1955) . . . . .	31
HEBER, G., Zur Theorie der Elementarteilchen. III. Quantenfeldtheorie für ausgedehnte Nukleonen. (Eingegangen am 14. September 1955) . . . . .	39
MÜSER, H. A., Thermospannungsmessungen an belichtetem Bleisulfid. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. September 1955) . . . . .	56
LOHMANN, W., Die Masse der Galaxis. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. September 1955) . . . . .	66
SCHULZ-DU BOIS, E., Zur dielektrischen Dispersion polarer Flüssigkeiten. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 15. September 1955) . . . . .	76
PFIRSCH, D., Verallgemeinerung eines Theorems von BLOCH. (Eingegangen am 3. Oktober 1955) . . . . .	80

(Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses auf der 3. Umschlagseite)

## Inhalt

Seite

NEUROTH, N., Über die Bestimmung der optischen Konstanten $n$ , $\kappa$ aus Reflexionsmessungen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. September 1955) . . . . .	85
HAKEN, H., und W. SCHOTTKY, Allgemeine optische Auswahlregeln in periodischen Kristallgittern. (Eingegangen am 13. September 1955) . . . . .	91
DIETRICH, P., Eine Methode zur Messung der Einfangszeit von Neutronen einer Po—Be-Quelle in wasserstoffhaltigen Substanzen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Oktober 1955) . . . . .	108
ANKEL, TH., Untersuchungen über die Ausbreitung von Signalen in dispergierenden Medien am akustischen Modell. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Oktober 1955) . . . . .	120
DUHME, R., Über die Anwendung der Wechsellichtmethode in der Kernphysik. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Oktober 1955) . . . . .	132
MÜNSTER, A., und K. SAGEL, Über einige elektrische Eigenschaften von Titanitrid und Titancarbid. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. Oktober 1955) . . . . .	139
HÖNL, H., und A.-W. MAUE, Über das Gravitationsfeld rotierender Massen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Oktober 1955) . . . . .	152
KRETZSCHMAR, M., Vereinfachte Berechnung von STRIPPING-Prozessen. (Eingegangen am 24. Oktober 1955) . . . . .	168
WEIZEL, W., und G. MEISTER, Bestimmung spektraler Strukturen durch Messung des Interferenzkontrastes. Mit 15 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Oktober 1955) . . . . .	177
MÜNSTER, A., Zur Theorie der EINSTEIN-Kondensation. (Eingegangen am 28. Oktober 1955) . . . . .	197
STECH, B., Zur Streuung von Teilchen mit dem Spin $\frac{1}{2}$ . I. Teil: Relativistische Behandlung der Streuung. (Eingegangen am 24. Oktober 1955) . . . . .	214
BAKKE, F., und B. STECH, Zur Streuung von Teilchen mit dem Spin $\frac{1}{2}$ . II. Teil: Die Streumatrix als Funktion der Streuphasen. (Eingegangen am 24. Oktober 1955) . . . . .	219
DÄNZER, H., Modellbetrachtungen zur Kernresonanz. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Oktober 1955) . . . . .	226
DÄNZER, H., und W. KOLLMANN, Über die Strömungsverhältnisse an der Lippenöffnung von Orgelpfeifen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Oktober 1955) . . . . .	237
BUSZ-PEUCKERT, G., und F. FINKELNBURG, Zum Anodenmechanismus des thermischen Argonbogens. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Oktober 1955) . . . . .	244
MOELLERING, W., und J. HANS D. JENSEN, Über die Winkelkorrelationen bei Röntgen- und optischen Kaskaden. (Eingegangen am 24. Oktober 1955) . . . . .	252
HAASE, G., und G. SCHNEIDER, Untersuchungen an Thermoelementen aus dem System Iridium—Rhenium. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Oktober 1955) . . . . .	256
MÖNCH, G. C., Über die Änderung der Voltaspannung mit der Temperatur. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Oktober 1955) . . . . .	263
BÖTTGER, O., Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit von Elektronen an Metallen und Halbleitern. Mit 21 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Oktober 1955) . . . . .	269
HENNIG, M., Über die Dicke und die Dispersion der Brechzahl dünner Aluminiumoxydschichten. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. Oktober 1955) . . . . .	296

## Fernsehen. Vorträge über neuere Probleme der Fernsehtechnik

Veranstaltet vom Außeninstitut der Technischen Universität Berlin in Verbindung mit dem Elektrotechnischen Verein Berlin e.V. und der Deutschen Kintotechnischen Gesellschaft Berlin e.V. Unter Mitarbeit von Dipl.-Ing. Dr. W. Berndt, Professor Dr.-Ing. W. Heimann, Dr. O. Hilke, Professor Dr.-Ing. F. Kirschstein, Professor Dr. W. Kleen, Dr. H. Körner, C. G. Mayer, Dipl.-Ing. F. Rudert, Professor Dr. W. T. Runge, Professor Dr. F. Schröter, Dr.-Ing. J. Schunack, Dr.-Ing. W. Stöhr, Dr.-Ing. M. Ulner, Dr.-Ing. R. Urtel, Dr.-Ing. H. Werrmann, Dr.-Ing. F. Winkkel, Dipl.-Ing. H. Zschau, herausgegeben von Dr. G. Leithäuser, Professor an der Technischen Universität Berlin und Dr.-Ing. F. Winkkel, Privatdozent an der Technischen Universität Berlin. Mit 346 Abbildungen. VIII, 437 Seiten. 1953. Ganzleinen DM 42.—

**SPRINGER-VERLAG**  
**BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**

## CdS-Kristallzellen



Die neue hochempfindliche Widerstandszelle für Strahlungsmessungen im sichtbaren, UV- u. Röntgengebiet für  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen

Verlangen Sie unsere Liste zP/1K

**DR. B. LANGE**

Berlin-Zehlendorf  
Hermannstraße 14—18

Telefon Nr. 8481 22 · Telegr.-Adr.: Photozelle



## Impulstechnik

Vortragsreihe des Außeninstituts der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg in Verbindung mit dem Elektrotechnischen Verein Berlin e.V. Vorträge von Dipl.-Ing. W. Bruch, Hannover, Priv.-Doz. Dr. W. Dieminger, Lindau i. Harz, Dr. H. Fack, Braunschweig, Dr. F. A. Fischer, Darmstadt, Priv.-Doz. Dr.-Ing. P. K. Hermann, Berlin, Dr.-Ing. H. Holzwarth, München, Dr.-Ing. E. Kramar, Stuttgart, Professor Dr. W. Kroebel, Kiel, Priv.-Doz. Dr. W. Meyer-Eppler, Bonn, Priv.-Doz. Dr. A. Speiser, Zürich. Im Auftrag des Außeninstituts der Technischen Universität zusammengestellt und bearbeitet von Priv.-Doz. Dr.-Ing. F. Winkkel, Berlin. Mit 242 Abbildungen. VIII, 346 Seiten Gr.-8°. 1955. Ganzleinen DM 37.50

Inhaltsübersicht: **Impulsanalyse.** Von Dr. F. A. Fischer, Fernmeldetechnisches Zentralamt, Darmstadt. — **Anwendung der Informationstheorie auf Impulsprobleme.** Von Priv.-Doz. Dr. W. Meyer-Eppler, Universität Bonn. — **Die Impulstechnik als Meßverfahren in der Physik.** Von Professor Dr. W. Kroebel, Neue Universität, Kiel. — **Probleme der Mehrfachausnützung von Nachrichtenwegen mit Pulsmodulation.** Von Dr.-Ing. H. Holzwarth, Siemens & Halske A.G., München. — **Die Impulstechnik des Fernsehens.** Von Dipl.-Ing. W. Bruch, Telefunken GmbH, Hannover. — **Die Anwendung der Impulstechnik in der Funknavigation.** Von Dr.-Ing. E. Kramar, C. Lorenz A.G., Stuttgart. — **Impulsverfahren in der Ionosphärenforschung.** Von Priv.-Doz. Dr. W. Dieminger, Institut für Ionosphärenforschung der Max-Planck-Gesellschaft, Lindau i. Harz. — **Impulsprobleme der elektronischen Rechenmaschinen.** Von Priv.-Doz. Dr. A. Speiser, Technische Hochschule, Institut für Angewandte Mathematik, Zürich. — **Optische Impulstechnik.** Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. P. K. Hermann, Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. — **Die Impulsübertragung im Nervensystem.** Von Dr. H. Fack, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig. — **Informationstheoretische Behandlung des Gehörs.** Von Dr. H. Fack, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig. — **Sachverzeichnis.**

**SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**

Diesem Heft liegt ein Prospekt des Springer-Verlages, Berlin · Göttingen · Heidelberg, bei.

Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag Berlin · Göttingen · Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg. — Printed in Germany



ZEITSCHRIFT FÜR  
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

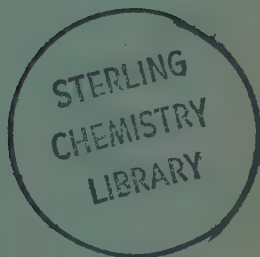
VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

144. BAND 4. HEFT

MIT 53 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 7. FEBRUAR 1956)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
1956

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „*Zeitschrift für Physik*“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die *Zeitschrift für Physik* ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;*

*Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

### Springer-Verlag OHG

Berlin W35, Reichpietschufer 20, Tel. 249251,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 27901

## Inhalt

Seite

GENZEL, L., Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge. IV. Vakuumspektrometer. $H_2S$ - und $NH_3$ -Rotationsspektren. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. November 1955) . . . . .	311
ROOS, O. v., Ein neues Verfahren zur Beseitigung der Selbstenergiedivergenzen in der Quantenelektrodynamik. (Eingegangen am 16. Juni 1955) . . . . .	323
CLAUSNITZER, G., R. FLEISCHMANN und H. SCHOPPER, Erzeugung eines Wasserstoffatomstrahles mit gleichgerichteten Kernspins. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. Oktober 1955) . . . . .	336
ENGLER, H. D., Messung des $f$ -Wertes der Pb I-Resonanzlinie $\lambda = 2833 \text{ \AA}$ . Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. November 1955) . . . . .	343
LADAGE, A., Elektroneninterferenzen an elektrolytisch polierten Oberflächen nach Kathodenzerstäubung. Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. November 1955) . . . . .	354
SCHERRER, W., Zur linearen Feldtheorie. IV. (Statische Felder.) (Eingegangen am 7. Dezember 1955) . . . . .	373
SOMMERMEYER, K., und H. DRESEL, Die spezifische primäre Ionisation in Gasen durch Elektronen mittlerer Energie. II. (Eingegangen am 23. Dezember 1955) . . . . .	388
FROMMHOLD, L., Zur Statistik der Elektronenlawinen im ebenen Feld. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. November 1955) . . . . .	396
JUST, K., Erweiterte Gravitationstheorie und Periheldrehung. Berichtigung und Ergänzungen zu Z. Physik <b>140</b> , 524 (1955). (Eingegangen am 20. Dezember 1955) . . . . .	411
BRANDMÜLLER, J., und E. SCHMID, Zum RAMAN-Spektrum von Naphthalin. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. November 1955) . . . . .	428

5/10-150

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

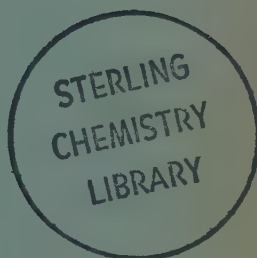
VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

144. BAND 5. (SCHLUSS-)HEFT

MIT 44 FIGUREN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 15. MÄRZ 1956)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN • GÖTTINGEN • HEIDELBERG  
1956

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die „*Zeitschrift für Physik*“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

*Professor Dr. O. Hazel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;*

*Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 12, Institut für Theoretische Physik der Universität.*

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

**Springer-Verlag OHG**

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 2492 51,  
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24, Tel. 27901

## Inhalt

	Seite
HITTMAIR, O., Schalenmodellkoppelung und Polarisierung von STRIPPING-Protonen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 2. November 1955)	449
HEINZE, D., Die Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens von Cu, Ag, Au, Al und Ni. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. Dezember 1955)	455
SCHOPPER, H., Kernresonanzstreuung von $\gamma$ -Strahlen an $V^{51}$ . Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Dezember 1955)	476
BRENG, W., Kollektive und individuelle Freiheitsgrade beim Helium II. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Dezember 1955)	488
KREBS, K., H. NELKOWSKI und R. WINKLER, Der Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und optischen Größen bei Silberaufdampfschichten. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Dezember 1955)	509
JUVELAND, A. C., and W. JENTSCHKE, The Polarization of 5.3 Mev Protons Elastically Scattered from Helium. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 3. Januar 1956)	521
AMREHN, H., Energieverteilung im Spektrum der Röntgen-Bremsstrahlung dünner Antikathoden in Abhängigkeit von der Ordnungszahl. II. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. Dezember 1955)	529
MENZEL-KOPP, CHR., und E. MENZEL, Zum Temperatureinfluß auf die Elektronenbeugung in Reflexion und Durchstrahlung. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Januar 1956)	538
ARTMANN, K., Spinvalenz und reales Molekül. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Januar 1956)	549
KHOSLA, B. D., H. C. GAUR und N. A. RAMAIAH, Surface Dependence of JOSHI effect in Water Vapour under Low Frequency Electric Discharge. With 7 figures in the text. (Eingegangen am 31. Oktober 1955)	572
MAECKER, H., und TH. PETERS, Einheitliche Dynamik und Thermodynamik des thermischen Plasmas. (Eingegangen am 4. Januar 1956)	586
PETERS, TH., Über den Zusammenhang des STEENBECKSchen Minimumprinzips mit dem thermodynamischen Prinzip der minimalen Entropieerzeugung. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. Januar 1956)	612
SWARUP, P., Absorption und Dispersion of Microwaves in Methyl Bromide. (Eingegangen am 23. Dezember 1955)	632
SEGER, A., Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen. I. Gitterfehlstellen in Nickel, Kobalt und ihren Legierungen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 20. Januar 1956)	637
JUST, K., Die Drehwaage von Eötvös bei veränderlicher Gravitationszahl. (Eingegangen am 9. Februar 1956)	648
Autorenverzeichnis	656









# DATE DUE

JUL 21 '85

PER

RETD JUL 19 1985

PERIODICALS MUST BE RETURNED  
TO PERIODICALS DEPT



3 8198 318 811 724



